This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

BERKELEY
LIBRARY
UNIVERSITY OF
CALIFORNIA

Tome XXIV (2e Série T. 9). N°. 1 en 2

APR 27 1905

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

ET DE LA

BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT,
S. HOOGEWERFF, E. MULDER,
G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
L. HENRY, W. SPRING et P. VAN ROMBURGH.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, Ed. BOURGEOIS, P. HENRY, A. JORISSEN
et J. KRUTWIG.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur
1905

Ce **Recueil** comprend les mémoires et communications présentés à la Rédaction et une analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés autre part par des Néerlandais et des Belges.

Il paraît à des époques indéterminées en numéros de longueurs différentes.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'Etranger. (A Leipsic chez M. F. VOLCKMAR.)

A partir du cinquième tome le prix a été fixé à fl. **6.**-- (Rm. **10.50**) l'année.

Les auteurs ont droit à 50 tirés à part de leurs mémoires

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

et de la Belgique.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS ET DE LA BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
L. HENRY, W. SPRING et P. VAN ROMBURGH.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, E. BOURGEOIS, P. HENRY,
A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

TOME XXIV.
(2e Série T. IX)

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur
1905.

CHEMISTR
LIBRARY

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts. (Cinquième Communication).

La formation du dichlorure de benzophénone par l'action du tétrachlorure de carbone sur le benzène,

PAR *M.* I. BOESEKEN.

J'ai démontré dans une communication précédente [1]), que l'action du benzène sur le chloroforme en présence du chlorure d'aluminium a lieu probablement en trois phases. Cependant on ne peut le prouver directement, par suite de l'action résinifiante du catalyseur sur les produits intermédiaires (comme $C_6H_5CHCl_2$ et $(C_6H_5)_2CHCl$); j'ai attribué cette résinification à la présence simultanée de chlore et d'hydrogène au même atome de carbone. Il était donc probable que le tétrachlorure de carbone, formant des produits stables envers le chlorure d'aluminium, me donnerait des résultats plus satisfaisants.

On peut s'attendre aux réactions suivantes:

A $CCl_4 + C_6H_6 = C_6H_5CCl_3 + HCl$

B $C_6H_5CCl_3 + C_6H_6 = (C_6H_5)_2\,CCl_2 + HCl$

C $(C_6H_5)_2CCl_2 + C_6H_6 = (C_6H_5)_3CCl + HCl$

[1]) Ce Recueil XXII. p. 305.

206133

Quand on opère de la manière ordinaire, en laissant couler le tétrachlorure de carbone dans le benzène ou ses homologues en excès, on sait que trois atomes de chlore sont remplacés, tandis que le quatrième résiste.

Seulement les hydrocarbures aromatiques chlorés et bromés donnent d'autres résultats; on obtient les dichlorures des benzophénones chlorées ou bromées [1]), quoique la formation de $(C_6H_4Cl)_3CCl$ etc ne soit pas impossible. [2])

En chargeant la molécule du benzène avec un ou quelques atomes qui diminuent l'activité de la molécule, on peut donc en effet arrêter la réaction. Il me semblait intéressant de rechercher, si l'on pouvait atteindre ce même but avec le benzène lui-même et ses homologues. Quoique je n'aie pas encore réussi à réaliser la réaction A, [3]) on peut facilement arrêter la réaction à la deuxième phase et préparer presque exclusivement le dichlorure de benzophénone, quand on prend soin d'employer toujours un excès du chlorure carbonique.

On mélange le chlorure d'aluminium, finement pulvérisé, avec le chlorure de carbone (qui n'ont aucune action l'un sur l'autre) et on introduit dans le mélange goutte à goutte, en agitant fortement, l'hydrocarbure aromatique, jusqu'à ce que le catalyseur ait disparu. Il s'est formé alors deux couches. La couche supérieure représente l'excès de chlorure carbonique; la couche inférieure est formée principalement d'une combinaison du dichlorure de benzophénone etc. avec le chlorure d'aluminium. Ces produits ne cristallisent pas [4]), mais ils donnent facilement avec le benzène les dérivés du chlorure de triphénylméthane.

---

[1]) Norris et Green. Chem. Cent. Blatt, 1902 I. p. 463.

[2]) Gomberg. B. 1904 p. 1626.

[3]) „ (v. ibid) mentionne que le trichlorotoluène $C_6H_5CCl_3$ donne en le condensant avec le benzène et le chlorure d'aluminium un très mauvais rendement en $(C_6H_5)_3CCl$. Ce fait est probablement en rapport avec la difficulté de réaliser la première phase.

[4]) Ce Recueil XXIII p. 101.

$$(C_6H_5)_2CCl_2AlCl_3 + C_6H_6 = (C_6H_5)_3CCl + HCl + AlCl_3.$$

Lavés avec de l'eau glaciale pour enlever le chlorure d'aluminium, ils donnent le dichlorure de la benzophénone et de ses homologues; on peut distiller le premier dans le vide; les homologues subissent alors une décomposition plus ou moins profonde. C'est pourquoi je ne les ai pas isolé; ils ont été directement transformés dans les phénones correspondantes en les chauffant pendant quelque temps au bain-marie avec de l'acide acétique glacial.

Le dichlorure de benzophénone obtenu de la manière décrite, a toutes les propriétés du produit obtenu de la benzophénone et du penta-chlorure de phosphore. On peut doser le chlore par titrage:

0.5113 gr. exigèrent 44.4 c.c. $^1/_{10}$ N. de $NaOC_2H_5$.
Trouvé: 30.6 % Cl.
Calculé pour: $(C_6H_5)_2CCl_2$ 29.8.

Le rendement est très satisfaisant: 80 à 90 % de la quantité calculée.

Avec de l'acide acétique glacial le dichlorure donne de la benzophénone très pure.

Pour voir si le trichlorotoluène $CCl_3 . C_6H_5$ ne s'était pas formé j'ai fait bouillir le produit direct de la réaction avec de l'acide sulfurique dilué; le trichlorure devait se transformer alors en acide benzoïque. Le liquide obtenu est extrait quelques fois avec de l'éther; après évaporation de celui-ci et de l'excès du chlorure de carbone on obtient un résidu, dont la réaction n'est que faiblement acide. Il fut extrait avec un peu de soude caustique; cette solution fut acidulée et épuisée avec de l'éther, mais je n'ai jamais pu constater la moindre trace d'acide benzoïque.

Le toluène pur (le toluène du commerce se colore fortement) donne aussi facilement le dichlorure de diméthylbenzophénone. Quand on maintient la température à 40° et quand on dilue le carbure avec du tétrachlorure de carbone, on obtient, après l'éloignement du chlorure d'aluminium et l'évaporation du chlorure carbonique, un liquide presque

incolore, dont le titre est à peu près celui du dichlorure. En le distillant il se décompose partiellement.

0.4725 gr. exigèrent 34,9 c.c. $^1/_{10}$ N. $NaOC_2H_5$.
Trouvé: 26.0 Cl %.
Calculé pour $(CH_3C_6H_4)_2CCl_2$: 26.6.

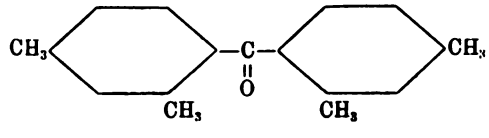
Ce produit peut être un mélange de quelques isomères. [1]) La décomposition en le destillant montre probablement la présence d'un corps orthométhylé; il est cependant pour la plus grande partie le chlorure de para-diméthylbenzophénone, car, décomposé avec de l'acide acétique, la p.p. diméthylbenzophénone cristallise en belles aiguilles (p de f = 93°); je l'ai recristallisé par l'éther de pétrole.

0.2011 gr. donnèrent 0.1737 gr. CO_2 et 0.1180 gr. H_2O,
Trouvé: 86.4 % C et 6.5 % H
Calculé pour $(CH_3C_6H_4)_2CO$: 86.7 „ C „ 6.7 „ H.

Avec le m. xylène on ne peut pas éviter une certaine résinification; je n'ai donc pas isolé le dichlorure, mais le produit brut est chauffé avec l'acide acétique glacial puis distillé sous pression réduite. Il bout à une pression de 8 mm. à 202° (non corrigé). C'est alors une huile incolore, avec une faible odeur de benzophénone.

0.268 gr. donnèrent 0.194 gr. H_2O et 0.842 gr. CO_2.
Trouvé: 8.0 % H. et 85 7 C.
Calculé pour $((CH_3)_2C_6H_3)_2CO$: 7.6 „ H. „ 85.7 C.

Quant aux positions des groupes méthyle, il est probable que nous avons affaire à la 1,3, 1,3 tétraméthylbenzophénone.



Je donnerai dans une communication suivante, des détails sur ce corps; il est probablement identique à la dixylylcé-

---

[1]) Ce R. XXIII p. 105 Le catalyseur ne se combinant pas avec le tétrachlorure de carbone, on peut s'attendre aussi à la formation d'un produit ortho-substitué.

tone, obtenue par RILLIET et ADOR [2]) et par ELBS [3]) du métaxylène et du chlorure de carbonyle.

Il est remarquable que l'anisol qui est en général très facilement attaqué, soit presque sans action sur le tétrachlorure de carbone, je n'ai pu obtenir que des traces de p.p.′ diméthoxyl benzophénone. Ce n'est pourtant pas un fait isolé. J'ai remarqué que le produit d'addition du chlorure d'aluminium avec le chlorure paranitrobenzylique [3]) n'est pas attaqué non plus par l'anisol quoique le chloro- et le bromobenzène dont les atomes d'hydrogène réagissent beaucoup moins facilement donnent quantitativement les diphénylméthanes correspondants. Je présume que cette conduite de l'anisol est due à la formation d'une combinaison moléculaire avec le catalyseur, qui empêche celui-ci d'exercer son action particulière.

Assen, Octobre—Décembre 1904.

Laboratoire chimique de l'école secondaire.

---

[1]) B **11**, p. 399.
[2]) J. Pract. Chem. (2) **41**, p. 9.
[3]) Ce Recueil XXIII p. 102.

Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts,

PAR *M.* I. BOESEKEN.

(*Sixième Communication*).

Dans une communication présentée à l'Académie des Sciences à Amsterdam [1]) j'ai donné un aperçu systématique des divers cas qui peuvent se présenter dans la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, en tâchant de donner une explication du fait, que les quantités du catalyseur nécessaires sont tantôt minimes, tandis qu'elles s'élèvent une autre fois à une mol. ou plus encore sur des quantités équimoléculaires des produits à condenser. Je veux entrer ici encore dans quelques détails, et en même temps ajoutés les données expérimentales. Dans la réaction nommée en exceptant le chlorure d'aluminium et souvent un dissolvant indifférent comme le sulfure de carbone) trois corps se trouvent dans le produit de réaction: A le chlorure, B le dérivé benzénique, C le produit formé.

Il est évident, que le catalyseur peut seulement effectuer son action spécifique, quand il est en état d'activer le chlorure (A), c'est à dire quand il est libre ou quand il reprend facilement l'état libre.

La réaction dépend donc en premier lieu de la nature

---

[1]) Verslagen Ak. v. Wet. te Amst. 1904, pag. 468.

du chlorure. L'atome de chlore doit facilement réagir; le chlorobenzène p. e. ne peut pas être employé pour la synthèse du diphényle; mais pour le reste, quand cet atome peut être facilement remplacé, le chlorure est dans presque tous les cas attaqué en présence du chlorure aluminique par les carbures aromatiques. Les exceptions sont très rares. Je ne connais que deux corps qui résistent et qui contiennent du chlore réagissant facilement; le premier le chlorure de triphénylméthane occupe aussi relativement à d'autres réactions une place exceptionnelle. Le second est l'oxychlorure de phosphore (v. ci-dessous).

D'un autre côté la condensation a lieu avec des chlorures qui doivent se former pendant la réaction; quelques fois ces chlorures ne sont pas connus à l'état libre.

M. Gattermann [1]) a réalisé avec des quantités moléculaires de CO et d'acide chlorhydrique, à l'aide d'un peu de chlorure de cuivre, la synthèse des aldéhydes aromatiques. Il accepte la formation du chlorure formique inconnu.

$$CO + HCl = HCOCl$$
$$HCOCl + C_6H_6 = C_6H_5COH + HCl.$$

La formation des thioanilides à partir des sénévols s'accomplit suivant ce savant [2]) d'une manière analogue

$$C_6H_5 - N = \underset{\underset{S}{\|}}{C} + HCl = C_6H_5 - \underset{\underset{S}{\|}}{\overset{H}{N}}CCl.$$

$$C_6H_5NH\underset{\underset{S}{\|}}{C} - Cl + C_6H_6 = C_6H_5NH - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - C_6H_5 + HCl$$

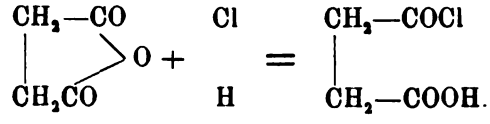
Les anhydrides des acides bibasiques se condensent aussi en formant comme produit principal un acide cétonique; il

---

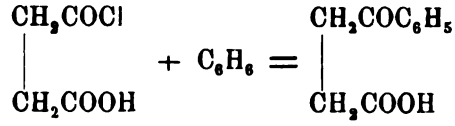
[1]) L. Gattermann, B. 1897, p. 1622.

[2]) L. Gattermann, J. pr. Chem. [2], 59, p. 572—94.

est très probable que l'anhydride se combine avec une molécule d'acide chlorhydrique dans le sens suivant:



pour donner ensuite l'acide cétonique:



M. Eykman [1]) a montré que les lactones agissent d'une façon analogue; il a e. a. condensé le γ valérolactone avec le benzène en présence d'un excès de chlorure aluminique; la réaction a donc lieu, en deux phases:

$$CH_3 - \underbrace{CH - CH_2CH_2 - CO}_{O} + HCl = CH_3CHClCH_2CH_2COOH$$

$$CH_3CHClCH_2CH_2COOH + C_6H_6 = CH_3CHC_6H_5CH_2CH_2COOH + HCl.$$

Je cite dans ce rapport la synthèse des imides aromatiques [2]) par un mélange équimoléculaire des acides prussique et chlorhydrique, agissant comme le chlorure de l'acide imidoformique

$$HCN + HCl = C\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} = NH$$

$$C_6H_6 + ClCHNH = C_6H_5CHNH + HCl.$$

Il faut considérer aussi les recherches de M. Scholl et de ses élèves [3]), qui ont étudié l'action du fulminate de mercure sur le benzène et quelques derivés en présence d'un mélange de chlorure aluminique anhydre et hydraté.

Il se forme alors, en même temps, les aldoximes et les nitriles aromatiques, mais quand le chlorure d'aluminium

---

[1]) Eykman, Chemisch Weekblad 1 p. 421.

[2]) L. Gattermann, B. 1898, p. 1149 et 1765.

[3]) B. 1899 pag. 3492, B. 1903, p. 10.

anhydre est en excès, ces auteurs obtiennent presque exclusivement les nitriles.

Comme produits accessoires ils constataient la formation d'amides et d'aldéhydes.

M. Scholl présume que l'acide fulminique est dégagé de son sel mercurique par l'acide chlorhydrique et se condense avec le benzène:

$C_6H_6 + CNOH = C_6H_5 - C = NOH$ en donnant l'aldoxime

sous l'influence du corps Al_2OCl_4; l'auteur ne donne pas d'interprétation de ce procès. Je suis d'accord avec M. Scholl quand il suppose que l'acide chlorhydrique donne naissance à l'acide fulminique, mais alors il est très probable que celui-ci se lie avec une molécule de HCl

$$CNOH + HCl = \begin{matrix} H \\ CNOH. \\ Cl \end{matrix}$$

Ce corps a été étudié par M. Nef [1]) qui l'a nommé formyl-chloridoxime; il l'a préparé des fulminates de sodium et de mercure par l'acide chlorhydrique dans des conditions tout à fait analogues à celles de la condensation dont il est question ici. Cette formyl-chloridoxime donnera de la manière ordinaire avec le benzène et le catalyseur l'aldoxime:

$$\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} CNOH + C_6H_6 = C_6H_5 - \underset{H}{C} = NOH + HCl.$$

Quant à la formation des nitriles, surtout en présence d'un excès de chlorure d'aluminium anhydre, M. Scholl pense que l'acide fulminique est attaqué par le catalyseur en remplaçant le groupe hydroxyle par Cl; il admet en même temps que

$$CNOH \rightrightarrows AlCl_3 \rightrightarrows CNCl \rightrightarrows ClCN$$

l'atome de Cl passera à l'atome de carbone. Il est beaucoup

---

[1]) Lieb. Ann. 280, p. 307.

plus probable que la formylchloridoxime qui entre facilement en réaction

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C = NOH - H_2O = C \equiv N \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ Cl \qquad\qquad\qquad\qquad Cl \end{array}$$

perdra sous l'influence déshytratante du chlorure d'aluminium anhydre une molécule d'eau pour donner le chlorure de cyanogène.

Celui-ci, dont la présence a été constatée par M. Scholl, subit alors la condensation normale.

Un procès analogue est la formation d'aniline [1]) par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le benzène en présence d'un excès du catalyseur; on peut représenter cette action par les équations suivantes:

$$\begin{array}{c} H \\ Cl \end{array} NH_2OH - H_2O = ClNH_2$$

$$ClNH_2 + C_6H_6 = C_6H_5NH_2HCl.$$

La condition principale pour que la réaction ait lieu est donc la présence d'un chlorure (bromure) mobile et d'un dérivé benzénique, Quant aux conditions qui déterminent l'activité et les quantités nécessaires du catalyseur, nous pouvons distinguer les cinq cas suivants:

I. *Le chlorure d'aluminium ne se lie pas à un des corps indiqués par* A (*le chlorure*), B (*le dérivé benzénique*) *et* C (*le produit formé*), *ou mieux les combinaisons sont dissociées à la température de la réaction.*

Nous avons alors affaire à l'action catalytique la plus pure: une trace du chlorure aluminique suffira pour condenser des quantités illimitées d'A et de B.

C'est par exemple le cas dans la synthèse de chloro-(bromo) benzène; j'ai obtenu plus d'un kilogramme de chlorobenzène en chlorurant le benzène pur et soigneuse-

---

[1]) C Graebe, B. 1901, p. 1778. Jaubert, C. R. 1901, p. 841.

ment séché en présence d'un demi-gramme du catalyseur récemment préparé, sans que celui-ci êut sensiblement diminué.

Aussi en faisant agir le chlorure de benzyle sur le benzène on peut employer de très petites quantités du chlorure aluminique, quand on opère de la façon suivante.

On fait couler goutte à goutte le chlorure benzylique (25.2 gr. = $^1/_5$ mol.) dilué avec le benzène (78 gr. = 1 mol.) dans un excès de benzène (300 gr.), dans lequel est suspendu le catalyseur (2.7 gr. = $^1/_{50}$ mol.) finement pulvérisé, en agitant fortement et en prenant soin que la température ne surpasse pas 10°. Le liquide se colore légérement. Quand on a introduit la moitié du chlorure de benzyle, on éloigne la liqueur du chlorure aluminique et on la remplace par du benzène (300 gr.) pur. (Cette manipulation est nécessaire, par ce que le diphénylméthane formé est aussi attaqué par le catalyseur.) Puis on continue l'opération de la manière décrite. Il reste dans le ballon encore un peu de chlorure d'aluminium imbibé d'une huile brune qui, décomposée avec de l'eau, donne un mélange de diphénylméthane (constaté par l'odeur) et d'anthracène. Les quantités de ces produits sont d'ailleurs très minimes.

Le rendement en diphénylméthane est de 32 gr., c'est à dire de 96 %; mais l'opération dure assez longtemps (3^h).

Je fixe ici l'attention sur le travail de T. Estreicher [1]) qui, en partant de 150 gr. de chlorure butylique normal (± $1^1/_2$ mol.) et d'un grand excès de benzène (± 9 mol.), a obtenu avec 20 gr. ($^1/_8$ mol.) du catalyseur, employé sous forme d'un mélange d'aluminium pulvérisé et de chlorure mercurique, un rendement de 95 % en butylbenzène. Ce dernier était un mélange de n. butyl- et sec. butylbenzène; le chlorure d'aluminium avait donc en même temps converti une partie du chlorure organique en son isomère.

---

[1]) T. Estreicher, B. 1900, p. 436; v. aussi E. Baedtker, Bull. Soc Chim. [3], 25, p. 843.

A. Mouneyrat et Ch. Pouret [1]) ont condensé 250 gr. de monochlorobenzène avec 320 gr. de benzène en n'employant que 2 grammes du catalyseur.

II. *Le chlorure d'aluminium se combine avec le chlorure* (A).

Ce corps peut être plus ou moins facilement dissociable; quand la combinaison est très stable on peut se figurer que le catalyseur est paralysé, et la réaction n'a pas lieu dans les conditions normales.

L'oxychlorure de phosphore se lie à une molécule du chlorure aluminique sous dégagement de chaleur considérable [2]) et forme un produit blanc, qu'on peut récristalliser par le benzène bouillant sans décomposition.

Quand on fait bouillir ce corps pendant quelque temps avec du benzène il se dégage une trace d'acide chlorhydrique, mais je n'ai jamais constaté la formation du triphénylphosphineoxyde.

Il ressort des recherches de Michaelis et de ses élèves [3]), que la cause de cette inertie remarquable ne doit pas être cherchée dans les atomes de chlore. Ils ont réalisé avec succès la synthèse des phosphines aromatiques en traitant le trichlorure de phosphore en présence du catalyseur par les carbures benzéniques, et ce qui est remarquable, le chlorure de phosphore ne se combine pas facilement avec le chlorure aluminique.

Le chlorure de triphénylméthane, n'est pas non plus attaqué par les carbures aromatiques, quoique l'atome de chlore soit très mobile (v. ci-dessus).

Dans tous les autres cas la réaction a lieu et s'écoule généralement d'une façon très régulière et avec des rende-

---

[1]) A. Mouneyrat et Ch. Pouret, Centr. Blatt. II p. 973; Bull. Soc. Chim. [3], **19**, p. 801.

[2]) Casselmann, Ann. 98, p. 220.

[3]) Michael, Lieb. Ann. **293**, p. 193 et 259; **294**, p. 1—55 et **315**, p. 43.

ments théoriques, surtout quand le chlorure n'est pas décomposé à des températures peu élevées [1]).

Le chlorure d'aluminium se liant aussi au produit formé (C) *une molécule du catalyseur sera nécessaire et suffisante.*

Nous pouvons distinguer ici encore les deux catégories suivantes.

a. Le catalyseur est lié dans le voisinage immédiat de la place où la condensation a lieu: ceci se passe dans la synthèse des cétones, sulfones, etc., à partir des chlorures d'acides, où il est combiné au groupe carbonyle (sulfuryle), p. e.:

$$C_6H_5-\underset{\underset{Cl}{|}}{CO}-AlCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CO}-AlCl_3 + HCl \text{ [2])}.$$

Il est probable que les synthèses de Gattermann et R. Scholl (l. c.) appartiennent à cette catégorie. Les aldéhydes resp. aldoximes aromatiques forment du moins facilement des combinaisons moléculaires avec le chlorure aluminique.

b. Le catalyseur forme un produit d'addition moléculaire avec le chlorure (A), mais il n'est pas lié dans le voisinage du chlore p. e.

$$AlCl_3 . pNO_2C_6H_4CH_2Cl + C_6H_6 = AlCl_3 . pNO_2C_6H_4CH_2C_6H_5 + HCl$$

où il s'est combiné avec le groupe nitro [3]).

III. *Le catalyseur se combine facilement avec le dérivé benzénique* (B) *et peu avec le chlorure* (A).

Le chlorure aluminique étant lié dans une autre molécule que le chlorure, il ne peut que difficilement activer l'atome de chlore. Il dépend donc principalement de l'activité de l'hydrogène du dérivé benzénique, si la réaction aura lieu.

---

[1]) Combes, C. R. 103, p. 816. Böeseken, Recueil, XX, p. 103.
[2]) Ce Recueil XIX, p. 20.
[3]) Ce Recueil XXIII, p. 103.

Cette activité est en rapport avec le groupe substituant. Ce dernier peut accélérer (*a*) ou diminuer cette activité (*b*).

L'aniline p. e. est attaquée plus facilement que le benzène, tandis que les groupes COOH, NO_2, $COCH_3$ etc., protègent les autres atomes d'hydrogène.

a. Dans le premier cas l'action a lieu quelquefois mais se ralentit en général considérablement.

L'anisol forme avec le chlorure d'aluminium un produit d'addition bien cristallisé; on peut le préparer en dissolvant l'anisol dans un excès de sulfure de carbone et en introduisant dans la solution une molécule de chlorure d'aluminium; celui-ci se dissout avec dégagement de chaleur. On évapore le sulfure de carbone dans un courant d'air sec; le produit d'addition se sépare sous forme de gros cristaux très susceptibles à l'humidité.

Chauffés, après les avoir décomposés avec un peu d'eau, dans une capsule de platine ils donnaient 20.7 % Al_2O_3 au lieu de 21.2 %, qu'on calcule pour $C_6H_5OCH_3AlCl_3$.

Ce produit n'est pas attaqué par le tétrachlorure de carbone à la température ordinaire. En le faisant bouillir avec le chlorure organique il y a certainenent un dégagement d'acide chlorhydrique, mais la masse se colore fortement et on n'obtient que des résines. Dans ces conditions le chlorure inorganique saponifie l'anisol et il en résulte alors un procès très compliqué.

Le chlorure benzylique, qui agit très énergiquement sur le benzène en présence du catalyseur, se condense si lentement avec l'anisol, que la vitesse de la réaction pouvait être mesurée à la température ambiante [1]).

b. Dans le second cas la réaction n'a pas lieu.

J'ai tâché en vain de condenser le nitrobenzène, l'acéto- et la benzophénone, la sulfobenzide et l'acide benzoïque en présence du chlorure aluminique avec le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, etc.

---

[1]) H. Goldschmidt, Centr., Blatt. 1903 II. p. 820.

IV. *Le chlorure d'aluminium forme avec les deux corps* A *et* B *des produits d'addition.*

Le catalyseur pouvant alors activer le chlorure A, comme dans le cas II, il dépend principalement de l'influence des groupes dans le dérivé du benzène, si la condensation aura lieu.

Tandis qu'on ne peut pas benzoyler ou acétyler le nitrobenzène, il est possible, à partir des nitro-anisols, de préparer les nitro-acéto-anisols correspondants.

On ne réussit pas à introduire dans l'acétophénone un deuxième radical acétyle, mais le m. xylène, le mésitylène, le triéthylbenzène sym. et le durène sym. peuvent être transformés dans les dérivés diacétylés ou dibenzoylés. Comme les expériences [1]) l'indiquent, il faut alors deux molécules du catalyseur pour terminer la synthèse:

$$\text{p. e. } C_6H_3(CH_3)_3 + 2\,C_6H_5 . COCl . AlCl_3 = C_6H(CH_3)_3(C_6H_5CO)_2(AlCl_3)_2 + 2\,HCl.$$

Je mentionne encore quelques observations sur des condensations qui doivent être rangées dans cette catégorie.

Le chlorure paranitrobenzylique (l. c.), qui forme un produit assez stable avec le catalyseur, est facilement attaqué par le chlorobenzène, n'agit cependant pas sur l'anisol [2]) qui entre en réaction beaucoup plus facilement. Gattermann [3]) mentionne, que l'anisol ne donne pas avec CO et HCl en présence du chlorure de cuivre l'aldéhyde attendu, et l'attribue à l'insolubilité de ce chlorure dans l'anisol. Je présume au contraire que le chlorure d'aluminium ne peut pas activer le HCOCl extrêmement labile, par ce qu'il est lie à l'anisol.

---

[1]) V. Meyer et ses élèves, B. 1895, p. 3212; B. 1896 p. 846 et p. 2564. H. Weil, B. 1897, p. 1285, F. Kunckell. B. 1897, p. 1713 en F. Kunckell et Hildebrandt, B. 1901, p. 1826.

[2]) Voir la communication précédente.

[3]) l. c.

V. *Le catalyseur ne se combine pas avec le chlorure* (A) *ou le dérivé benzénique* (B), *mais il forme un corps additionnel avec le produit obtenu* (C).

Quand cette combinaison est moléculaire, il faut aussi une molécule du catalyseur par quantité moléculaire du chlorure.

Dans la synthèse du triphénylméthylchlorure par le tétrachlorure de carbone et le benzène, le chlorure d'aluminium n'agit sur aucun de ces deux corps, il forme cependant avec le produit de la réaction une combinaison moléculaire. Quand on opère à environ 50° en versant le tétrachlorure de carbone (80 gr.) dilué avec son poids de benzène, peu à peu dans le benzène, dans lequel est suspendue une mol. d'$AlCl_3$ (66 gr.) et en agitant fortement, tout le chlorure se dissout en formant une couche liquide brun foncé, qui se prend en masse en se refroidissant. C'est la combinaison moléculaire mentionnée ci-dessus [1]). Un excès de tétrachlorure carbonique n'agit plus, tandis qu'un excès du catalyseur reste inattaqué. J'ai fait les mêmes observations dans la synthèse du diphénylsulfure à partir du dichlorure de soufre (SCl_2 aussi bien que S_2Cl_2) et de benzène. Quand on prend soin d'opérer à basse température on employe justement les quantités moléculaires des chlorures de soufre et d'aluminium [2]).

Nous pouvons donc représenter ces réactions par les équations

$$SCl_2 + 2\,C_6H_6 + AlCl_3 = (C_6H_5)_2S\,.\,AlCl_3 + 2\,HCl$$
$$\text{ou } CCl_4 + 3\,C_6H_6 + AlCl_3 = (C_6H_5)_3CCl\,.\,AlCl_3 + 3\,HCl.$$

Je mentionne ici, comme une sorte d'exception, parce que le corps A n'est pas un chlorure, la condensation du soufre avec le benzène en présence du chlorure aluminique. Comme je veux le démontrer dans la communication suivante, cette réaction doit être représentée par l'équation:

[1]) Voir aussi Gomberg, B. 1900, p. 3144

[2]) Voir la communication suivante.

$$S_8 + 6C_6H_6 + 3AlCl_3 = 2(C_6H_5)_2S.AlCl_3 + \underset{\text{thianthrène}}{(C_6H_4)_2S_2}.AlCl_3 + 4H_2S;$$

c'est aussi un cas plus compliqué, parce que deux produits se forment à la fois, qui peuvent se combiner avec le catalyseur. D'ailleurs cette condensation appartient à la dernière catégorie, parce que le soufre n'agit pas sur le chlorure aluminique.

Les synthèses que j'ai énumérées ici sont celles qui s'écoulent normalement; pendant ces réactions des produits accessoires ne se forment pas par une action secondaire du chlorure d'aluminium, mais malheureusement dans la plupart des condensations il est impossible d'éviter l'action décomposante du catalyseur; c'est p. e. le cas, quand le chlorure (A) a une composition R_1R_2CHCl ou R_1CH_2Cl, c'est à dire quand le carbone qui est lié au chlore mobile porte aussi des atomes d'hydrogène [1]).

Aussi les chlorures, qui ont des atomes de chlore et d'hydrogène à des atomes de carbone voisins, subissent des altérations qui influencent la réaction et les quantités du catalyseur. [2]) Je nomme ici toutes les synthèses des homologues du benzène, p. e. celle de l'éthylbenzène, qui ne s'écoule normalement que quand on opère avec un très grand excès de benzène. Le bromure d'éthyle subit très facilement sous l'influence de l'$AlCl_3$ une transformation complexe en formant un corps $C_4H_8 . AlCl_3$. [3])

---

[1]) Ce Recueil XXII p. 306.

[2]) A. Gardeur. Bull. Acad. Roy-Belg. [3] **34**, p. 920—33. A. Mouneyrat. Bull. Soc. chim. [3] **17**, p. 797; [3] **19**, p. 179, p. 445 et 554; Ann. chim. et Phys. [7] **20**, p. 485.

[3]) Gustavson. C. R. **136**, p. 1065—67; J. pr. chem. [2] **68**, p. 209—34. Je ne crois pas comme M. Gustavson qu'il soit nécessaire qu'une pareille combinaison (ou $AlCl_3 . C_4H_8 . 3C_6H_6$ dont l'existence est encore incertaine) se forme afin que la réaction de Friedel et Crafts ait lieu, je présume plutôt que la condensation s'effectue malgré la formation de ces combinaisons, parce qu'elles se dissocient aisément. En offrant au bromure d'éthyle un grand excès de benzène, elles ne se forment pas et le rendement en benzène éthylé est meilleur.

D'ailleurs quand le nombre des radicaux alkyliques devient plus grand, ces corps sont attaqués plus aisément par le catalyseur, et les quantités de celui-ci deviennent plus grandes et différentes pour chaque cas particulier.

Quoi qu'il en soit il me semble que ces dernières réactions soient d'abord moins aptes à donner un éclaircissement plus profond de l'action catalytique spécifique du chlorure d'aluminium que les cinq catégories nommées ci-dessus. Celles la doivent être soumises à un examen systématique et quantitatif; je m'occupe d'expériences dans cette direction et les résultats paraîtront dans ce journal.

Assen, Décembre 1904.

Laboratoire de l'école secondaire.

Sur la préparation du cyclohexanol, de la cyclohexanone et de quelques-uns de ses dérivés,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN,
avec le concours de *M.M.* F. H. VAN DER LAAN et H. J. SLIJPER.

Dans une note préliminaire, publiée par moi dans les Comptes Rendus de l'académie royale d'Amsterdam [1]), j'ai exposé les résultats de l'hydrogénation du phénol au moyen de la méthode catalytique de M.M. SABATIER et SENDERENS. M. VAN DER LAAN, ayant fait ces expériences, obtint en bon rendement le cyclohexanol. Depuis, ces savants eux mêmes ont aussi appliqué leur méthode sur le phénol [2]) avec le même résultat et ils ont montré que le cyclohexanol peut être facilement transformé par du cuivre réduit et chaud, en cyclohexanone.

Voulant me procurer une certaine quantité de cette combinaison, M. SLIJPER a bien voulu répéter ces expériences; comme nos résultats diffèrent pour quelques détails de ceux de M.M. SABATIER et SENDERENS, j'en donne une description sommaire.

L'hydrogène nécessaire fut obtenu par l'action d'acide sulfurique pur, dilué avec huit fois son volume d'eau, sur des clous de fer auxquels on ajoutait un peu de sulfate de cuivre; il barbotait à travers une solution de permanganate de potassium et fut séché par de l'acide sulfurique concentré.

---

[1]) Séance du 26 Sept. 1003.
[2]) Ce R. **137**, 1025.

Cette méthode de préparation est beaucoup meilleur marché que quand on emploie du zinc et de l'acide sulfurique.

Afin de pouvoir procéder rapidement dans la réduction du phénol, nous avons employé un tube à large diamètre, savoir de 2.5 c.M., qui fut rempli complètement avec de l'oxyde de nickel, en laissant seulement un étroit canal. Ce tube fut mis dans un tuyau de fer, muni de trois petites tubulures, dans lesquelles on mit des thermomètres. Le tout fut placé dans un four à combustion. La longueur du tube était de 90 c.M. Son contenu fut alors réduit par l'hydrogène en ayant soin que la température restât au-dessous de 300°.

Pour l'hydrogénation la température du nickel fut maintenue de 140°—150°. L'hydrogène fut chargé de vapeurs de phénol en le faisant passer par un barboteur contenant cette substance, chauffé dans un bain d'air à 160°--170°. A la fin du tube à nickel se trouve un récipient, fermé par un bouchon à deux trous; dans l'un passe une allonge, adaptée au dit tube; l'autre est muni d'un tube courbé deux fois rectangulairement, étant en communication avec un petit barboteur à eau pour accuser l'absorption de l'hydrogène. Quand celle ci est énergique, ce qui est indiqué par un ralentissement du courant d'hydrogène, on élève la température du phénol en renforçant en même temps le courant d'hydrogène.

En fractionnant le produit brut, on obtient une fraction au-dessous de 150°, une de 150°—170° et une au-dessous de 170°. La dernière, petite d'ailleurs, se compose principalement de phénol et est soumise de nouveau à l'hydrogénation. La première fraction, plus grande, fut encore soumise à la distillation fractionnée. Elle se sépara alors en deux couches, dont l'une était de l'eau. L'autre passa après un fractionnement de plus entre 80°—82° et consistait en un liquide, qui fut délivré d'une trace de benzène par un traitement avec de l'acide nitrique concentré à la température ordinaire Elle donnait la réaction avec l'alcool et

l'acide sulfurique [1]) sur le cyclohexène; sa formation explique aussi la présence de l'eau dans le produit brut.

De la fraction principale, celle qui passait entre 150°—170°, 350 gr. en deux jours furent obtenus en moyenne. Elle fut lavée avec une solution diluée de soude caustique, afin d'en éloigner le phénol. Après l'avoir séchée par du sulfate de sodium, on gagne par une nouvelle distillation 300 gr. d'un liquide passant entre 150°—161°. Celui-ci est un mélange de cyclohexanone (peu; point d'ébullition 155°) et de cyclohexanol (produit principal; point d'ébullition 160°—161°). Afin d'en isoler ce dernier à l'état pur, M.M. Sabatier et Senderens recommandent une distillation nouvelle sur le nickel réduit dans un excès d'hydrogène, en tenant la température du métal de 140°—150°. Ayant cependant hydrogéné le phénol à cette même température, il n'était pas étonnant qu'un nouveau traitement ne nous menât pas à une hydrogénation de la cétone.

Pour la purification du cyclohexanol nous avons profité de la circonstance, que la cyclohexanone se condense très facilement avec la benzaldéhyde sous l'influence d'une lessive diluée [2]). D'abord, nous fractionnâmes de nouveau la partie passant entre 150°—161°, et obtinmes une grande portion passant entre 157.5°—161°. 50 gr. de celle-ci furent agités avec 20 c.c. de benzaldéhyde, dissoute dans un volume égal d'alcool additionné d'un même volume d'une solution de soude caustique 1 : 10. Après environ une heure les belles paillettes jaunes du dibenzalcétohexaméthylène s'étaient séparées. Leur poids était de 20 gr. environ. On filtre et chasse l'alcool par distillation du filtratum. En agitant le résidu avec une solution de bisulfite de sodium on éloigne facilement l'excès de benzaldéhyde. Le cyclohexanol fut séché d'abord avec du sulfate de sodium; après distillation il avait un point de fusion de + 13°. En le mettant alors

---

[1]) Vörlander et Hobohm. B. 29, 1840.

[2]) V. Meyer et Jacobson, Lehrbuch II, 1, p. 794.

en contact pendant plusieurs jours avec de la chaux vive récemment calcinée, et en distillant de nouveau, on obtint une très petite fraction passant au dessous de 159°; mais presque tout le liquide distillait entre 159°—160°, et se solidifiait déjà dans le réfrigérant. En effet le cyclohexanol purifié ainsi a un point de solidification de + 20°, tandisque jusqu'ici ce point avait été mentionné de 16°—17°. Ce produit, fondant à 20° est fort hygroscopique, de sorte qu'il faut le conserver dans un tube scellé.

Son analyse donnait le résultat suivant:

0.1046 gr. donnaient 0.1127 gr. H_2O et 0.2780 CO_2.

Trouve:	H = 12.0 %.	Calculé:	H = 12.0.
	C = 72.2 %.		C = 72.0.

0.1325 gr. 0.1456 H_2O et 0.3484 CO_2.

Trouvé:	H = 12.1.	Calculé:	H = 12.0.
	C = 71.7.		C = 72.0.

La séparation du cyclohexanol et de la cyclohexanone peut être effectuée aussi directement avec du bisulfite de sodium. Cependant, il semble alors plus difficile d'éloigner complètement la cétone, parce que le produit obtenu avait un point de fusion de + 18° au lieu de + 20°.

Pour la préparation de la cyclohexanone nous avons employé le mélange de cette cétone et de son alcool correspondant, obtenu de la manière que nous venons de décrire. En faisant passer sa vapeur sur du cuivre réduit, chauffé à 330°, comme M. M. Sabatier et Senderens le prescrivent, nous avons observé la formation d'une grande quantité d'un liquide d'un point d'ébullition de 81°, p. sp. 0.8195 à 16°, donnant une réaction intense du cyclohexène, qui d'après ces données semble être un mélange de cyclohexène, de cyclohexane et de benzène.

Le résultat fut sensiblement meilleur en abaissant la température à 280°; la formation d'une fraction à point d'ébullition inférieur put être évitée presque complètement en faisant passer par le tube, en même temps que les vapeurs du cyclohexanol, un faible courant d'air, qui oxyde

l'hydrogène mis en liberté, de sorte que ce dernier ne peut plus réduire le cyclohexanol. Le produit brut, gagné ainsi, fut distillé encore trois fois par le tube à cuivre à 330°—340° ce qui ne causait point de perte; il fut séché par de la chaux vive; dans un fractionnement presque tout le liquide passait alors entre 155°.5—156°, le point d'ébullition de la cétone pure.

Une purification au moyen du bisulfite de sodium entraîne des pertes assez considérables à cause de la consistance muqueuse de sa combinaison avec la cétone.

Analyse du cyclohexanone, purifié par du bisulfite:

0.1264 gr. donnaient 0.1195 gr. H_2O et 0.3391 gr. CO_2.

Trouvé: H = 10.5 %.	Calculé: H = 10.2.
C = 73.2.	C = 73.5.

0.1354 gr. donnaient 0.1270 gr. H_2O et 0.3625 gr. CO_2.

Trouvé: H = 10.4.	Calculé: H = 10.2.
C = 73.4.	C = 73.5.

Préparation de l'acide adipique. Dans ce but on peut aussi employer le mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone, obtenu comme il a été decrit plus haut. L'oxydation se fait avec de l'acide nitrique, poids spec. 1.2, qu'on fait bouillir dans un grand matras. On y verse lentement le dit mélange. Chaque goutte tombant dans l'acide cause une vive effervescence. Sur 100 gr. du mélange on emploie 1000 gr. d'acide. En se refroidissant, la liqueur donne des cristaux d'acide adipique, dont on gagne encore une petite quantité de plus, mais plus impure, en évaporant l'eau mère. Une seule cristallisation de la portion principale dans l'eau suffit pour la purifier tout-à-fait comme l'indique le point de fusion qui fut trouvé à 153°; d'accord avec M. Voerman [1]). Le rendement est à peu près quantitatif.

Préparation de la cyclopentanone. Nous avons suivi les indications de Hentzschel et Wislicenus (A. 275, 312). La distillation de l'adipate de calcium fut effectuée dans un tube à combustion, placé dans le tuyau de fer décrit ci-dessus. La température fut élevée à 340°. Le produit brut fut purifié au moyen du bisulfite de sodium.

Quant au rendement, les savants nommés le jugent relativement très bon (verhältnissmässig sehr gut). Nous avons obtenu 20 gr. de pentanone pure en partant de 140 gr. d'adipate, soit 30 % du rendement théorique Quoique ce ne soit pas beaucoup, le corps peut être obtenu ainsi assez facilement, l'acide adipique étant accessible par la méthode décrite ici n'importe en quelles quantités.

Groningue, Novembre 1904.

Labor de l'Université.

---

[1]) Ce Rec. **23**, 269.

Note sur le dimorphisme du p. nitrofluorobenzène,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Une communication récente de M. G. BRUNI [1]) sur le p. nitrofluorobenzène me porte à publier une observation que j'ai faite encore sur cette combinaison, savoir qu'elle est dimorphe. En laissant refroidir lentement le corps fondu il s'en sépare des aiguilles, groupées en forme de plume et le point de solidification est trouvé à 21°.5. C'est ce point qui a été aussi observé par M. BRUNI. Mais ces cristaux ne sont pas stables; après quelques jours ils ont disparu et ont fait place à de grands cristaux compacts et transparents, qui fondent à 26°.5.

En introduisant un fragment de ces cristaux dans la masse demi-fondue, formant une bouillie des cristaux métastables, on voit croître les cristaux stables au dépens des autres et en même temps la température monte à 26°.5.

Dans des recherches cryoscopiques avec le p-nitrofluorobenzène comme dissolvant, et dans la détermination du point de solidification du produit de la nitration du fluorobenzène (comme je l'ai décrit Ce Rec. 23, 261 et 262) pour en déduire la composition, il faut avoir toujours soin de porter une trace de cristaux stables dans la liqueur, sans quoi on obtient des résultats fort variables, ce qui provient de la formation spontanée des cristaux stables dans la masse contenant déjà les cristaux métastables.

Groningue, Décembre 1904.

Laboratoire de l'Université.

---

[1]) Acad. dei lincei, 7 Agosto 1904.

D'ailleurs quand le nombre des radicaux alkyliques devient plus grand, ces corps sont attaqués plus aisément par le catalyseur, et les quantités de celui-ci deviennent plus grandes et différentes pour chaque cas particulier.

Quoi qu'il en soit il me semble que ces dernières réactions soient d'abord moins aptes à donner un éclaircissement plus profond de l'action catalytique spécifique du chlorure d'aluminium que les cinq catégories nommées ci-dessus. Celles la doivent être soumises à un examen systématique et quantitatif; je m'occupe d'expériences dans cette direction et les résultats paraîtront dans ce journal.

Assen, Décembre 1904.

Laboratoire de l'école secondaire.

Sur la préparation du cyclohexanol, de la cyclohexanone et de quelques-uns de ses dérivés,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN,
avec le concours de *M.M.* F. H. VAN DER LAAN et H. J. SLIJPER.

Dans une note préliminaire, publiée par moi dans les Comptes Rendus de l'académie royale d'Amsterdam [1]), j'ai exposé les résultats de l'hydrogénation du phénol au moyen de la méthode catalytique de M.M. SABATIER et SENDERENS. M. VAN DER LAAN, ayant fait ces expériences, obtint en bon rendement le cyclohexanol. Depuis, ces savants eux mêmes ont aussi appliqué leur méthode sur le phénol [2]) avec le même résultat et ils ont montré que le cyclohexanol peut être facilement transformé par du cuivre réduit et chaud, en cyclohexanone.

Voulant me procurer une certaine quantité de cette combinaison, M. SLIJPER a bien voulu répéter ces expériences; comme nos résultats diffèrent pour quelques détails de ceux de M.M. SABATIER et SENDERENS, j'en donne une description sommaire.

L'hydrogène nécessaire fut obtenu par l'action d'acide sulfurique pur, dilué avec huit fois son volume d'eau, sur des clous de fer auxquels on ajoutait un peu de sulfate de cuivre; il barbotait à travers une solution de permanganate de potassium et fut séché par de l'acide sulfurique concentré.

---

[1]) Séance du 26 Sept. 1903.
[2]) Ce R. **137**, 1025.

Cette méthode de préparation est beaucoup meilleur marché que quand on emploie du zinc et de l'acide sulfurique.

Afin de pouvoir procéder rapidement dans la réduction du phénol, nous avons employé un tube à large diamètre, savoir de 2.5 c.M., qui fut rempli complètement avec de l'oxyde de nickel, en laissant seulement un étroit canal. Ce tube fut mis dans un tuyau de fer, muni de trois petites tubulures, dans lesquelles on mit des thermomètres. Le tout fut placé dans un four à combustion. La longueur du tube était de 90 c.M. Son contenu fut alors réduit par l'hydrogène en ayant soin que la température restât au-dessous de 300°.

Pour l'hydrogénation la température du nickel fut maintenue de 140°—150°. L'hydrogène fut chargé de vapeurs de phénol en le faisant passer par un barboteur contenant cette substance, chauffé dans un bain d'air à 160°—170°. A la fin du tube à nickel se trouve un récipient, fermé par un bouchon à deux trous; dans l'un passe une allonge, adaptée au dit tube; l'autre est muni d'un tube courbé deux fois rectangulairement, étant en communication avec un petit barboteur à eau pour accuser l'absorption de l'hydrogène. Quand celle ci est énergique, ce qui est indiqué par un ralentissement du courant d'hydrogène, on élève la température du phénol en renforçant en même temps le courant d'hydrogène.

En fractionnant le produit brut, on obtient une fraction au-dessous de 150°, une de 150°—170° et une au-dessous de 170°. La dernière, petite d'ailleurs, se compose principalement de phénol et est soumise de nouveau à l'hydrogénation. La première fraction, plus grande, fut encore soumise à la distillation fractionnée. Elle se sépara alors en deux couches, dont l'une était de l'eau. L'autre passa après un fractionnement de plus entre 80°—82° et consistait en un liquide, qui fut délivré d'une trace de benzène par un traitement avec de l'acide nitrique concentré à la température ordinaire Elle donnait la réaction avec l'alcool et

l'acide sulfurique [1]) sur le cyclohexène; sa formation explique aussi la présence de l'eau dans le produit brut.

De la fraction principale, celle qui passait entre 150°—170°, 350 gr. en deux jours furent obtenus en moyenne. Elle fut lavée avec une solution diluée de soude caustique, afin d'en éloigner le phénol. Après l'avoir séchée par du sulfate de sodium, on gagne par une nouvelle distillation 300 gr. d'un liquide passant entre 150°—161°. Celui-ci est un mélange de cyclohexanone (peu; point d'ébullition 155°) et de cyclohexanol (produit principal; point d'ébullition 160°—161°). Afin d'en isoler ce dernier à l'état pur, M.M. Sabatier et Senderens recommandent une distillation nouvelle sur le nickel réduit dans un excès d'hydrogène, en tenant la température du métal de 140°—150°. Ayant cependant hydrogéné le phénol à cette même température, il n'était pas étonnant qu'un nouveau traitement ne nous menât pas à une hydrogénation de la cétone.

Pour la purification du cyclohexanol nous avons profité de la circonstance, que la cyclohexanone se condense très facilement avec la benzaldéhyde sous l'influence d'une lessive diluée [2]). D'abord, nous fractionnâmes de nouveau la partie passant entre 150°—161°, et obtinmes une grande portion passant entre 157.5°—161°. 50 gr. de celle-ci furent agités avec 20 c.c. de benzaldéhyde, dissoute dans un volume égal d'alcool additionné d'un même volume d'une solution de soude caustique 1 : 10. Après environ une heure les belles paillettes jaunes du dibenzalcétohexaméthylène s'étaient séparées. Leur poids était de 20 gr. environ. On filtre et chasse l'alcool par distillation du filtratum. En agitant le résidu avec une solution de bisulfite de sodium on éloigne facilement l'excès de benzaldéhyde. Le cyclohexanol fut séché d'abord avec du sulfate de sodium; après distillation il avait un point de fusion de + 13°. En le mettant alors

---

[1]) Vörlander et Hobohm. B. 29, 1840.

[2]) V. Meyer et Jacobson, Lehrbuch II, 1, p. 794.

en contact pendant plusieurs jours avec de la chaux vive récemment calcinée, et en distillant de nouveau, on obtint une très petite fraction passant au dessous de 159°; mais presque tout le liquide distillait entre 159°—160°, et se solidifiait déjà dans le réfrigérant. En effet le cyclohexanol purifié ainsi a un point de solidification de + 20°, tandisque jusqu'ici ce point avait été mentionné de 16°—17°. Ce produit, fondant à 20° est fort hygroscopique, de sorte qu'il faut le conserver dans un tube scellé.

Son analyse donnait le résultat suivant:

0.1046 gr. donnaient 0.1127 gr. H_2O et 0.2780 CO_2

Trouve:	H = 12.0 %.	Calculé:	H = 12.0.
	C = 72.2 %.		C = 72.0.

0.1325 gr. 0.1456 H_2O et 0.3484 CO_2.

Trouvé:	H = 12.1.	Calculé:	H = 12.0.
	C = 71.7.		C = 72.0.

La séparation du cyclohexanol et de la cyclohexanone peut être effectuée aussi directement avec du bisulfite de sodium. Cependant, il semble alors plus difficile d'éloigner complètement la cétone, parce que le produit obtenu avait un point de fusion de + 18° au lieu de + 20°.

Pour la préparation de la cyclohexanone nous avons employé le mélange de cette cétone et de son alcool correspondant, obtenu de la manière que nous venons de décrire. En faisant passer sa vapeur sur du cuivre réduit, chauffé à 330°, comme M. M. Sabatier et Senderens le prescrivent, nous avons observé la formation d'une grande quantité d'un liquide d'un point d'ébullition de 81°, p. sp. 0.8195 à 16°, donnant une réaction intense du cyclohexène, qui d'après ces données semble être un mélange de cyclohexène, de cyclohexane et de benzène.

Le résultat fut sensiblement meilleur en abaissant la température à 280°; la formation d'une fraction à point d'ébullition inférieur put être évitée presque complètement en faisant passer par le tube, en même temps que les vapeurs du cyclohexanol, un faible courant d'air, qui oxyde

l'hydrogène mis en liberté, de sorte que ce dernier ne peut plus réduire le cyclohexanol. Le produit brut, gagné ainsi, fut distillé encore trois fois par le tube à cuivre à 330°—340° ce qui ne causait point de perte; il fut séché par de la chaux vive; dans un fractionnement presque tout le liquide passait alors entre 155°.5—156°, le point d'ébullition de la cétone pure.

Une purification au moyen du bisulfite de sodium entraîne des pertes assez considérables à cause de la consistance muqueuse de sa combinaison avec la cétone.

Analyse du cyclohexanone, purifié par du bisulfite:

0.1264 gr. donnaient 0.1195 gr. H_2O et 0.3391 gr. CO_2.

Trouvé: H = 10.5 %. Calculé: H = 10.2.
C = 73.2. C = 73.5.

0.1354 gr. donnaient 0.1270 gr. H_2O et 0.3625 gr. CO_2.

Trouvé: H = 10.4. Calculé: H = 10.2.
C = 73.4. C = 73.5.

Préparation de l'acide adipique. Dans ce but on peut aussi employer le mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone, obtenu comme il a été decrit plus haut. L'oxydation se fait avec de l'acide nitrique, poids spec. 1.2, qu'on fait bouillir dans un grand matras. On y verse lentement le dit mélange. Chaque goutte tombant dans l'acide cause une vive effervescence. Sur 100 gr. du mélange on emploie 1000 gr. d'acide. En se refroidissant, la liqueur donne des cristaux d'acide adipique, dont on gagne encore une petite quantité de plus, mais plus impure, en évaporant l'eau mère. Une seule cristallisation de la portion principale dans l'eau suffit pour la purifier tout-à-fait comme l'indique le point de fusion qui fut trouvé à 153°; d'accord avec M. Voerman [1]). Le rendement est à peu près quantitatif.

Préparation de la cyclopentanone. Nous avons suivi les indications de Hentzschel et Wislicenus (A. 275, 312). La distillation de l'adipate de calcium fut effectuée dans un tube à combustion, placé dans le tuyau de fer décrit ci-dessus. La température fut élevée à 340°. Le produit brut fut purifié au moyen du bisulfite de sodium.

Quant au rendement, les savants nommés le jugent relativement très bon (verhältnissmässig sehr gut). Nous avons obtenu 20 gr. de pentanone pure en partant de 140 gr. d'adipate, soit 30 % du rendement théorique Quoique ce ne soit pas beaucoup, le corps peut être obtenu ainsi assez facilement, l'acide adipique étant accessible par la méthode décrite ici n'importe en quelles quantités.

Groningue, Novembre 1904.

Labor de l'Université.

[1]) Ce Rec. **23**, 269.

Note sur le dimorphisme du p. nitrofluorobenzène,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Une communication récente de M. G. BRUNI [1]) sur le p. nitrofluorobenzène me porte à publier une observation que j'ai faite encore sur cette combinaison, savoir qu'elle est dimorphe. En laissant refroidir lentement le corps fondu il s'en sépare des aiguilles, groupées en forme de plume et le point de solidification est trouvé à 21°.5. C'est ce point qui a été aussi observé par M. BRUNI. Mais ces cristaux ne sont pas stables; après quelques jours ils ont disparu et ont fait place à de grands cristaux compacts et transparents, qui fondent à 26°.5.

En introduisant un fragment de ces cristaux dans la masse demi-fondue, formant une bouillie des cristaux métastables, on voit croître les cristaux stables au dépens des autres et en même temps la température monte à 26°.5.

Dans des recherches cryoscopiques avec le p-nitrofluorobenzène comme dissolvant, et dans la détermination du point de solidification du produit de la nitration du fluorobenzène (comme je l'ai décrit Ce Rec. 23, 261 et 262) pour en déduire la composition, il faut avoir toujours soin de porter une trace de cristaux stables dans la liqueur, sans quoi on obtient des résultats fort variables, ce qui provient de la formation spontanée des cristaux stables dans la masse contenant déjà les cristaux métastables.

Groningue, Décembre 1904.

Laboratoire de l'Université.

---

[1]) Acad. dei lincei, 7 Agosto 1904.

Sur l'orthonitrofluorobenzène et quelques autres corps aromatiques fluorés,

PAR *M.* M. HOLLEMAN.

Introduction.

Dans, le cours de leur recherche sur le produit de la nitration du fluorobenzène [1]) M.M. A. F. HOLLEMAN et BEEKMAN ont voulu préparer les trois mononitro-fluorobenzènes; ils ont bien réussi quant aux composés para et méta en partant des nitranilines correspondantes, mais l'orthonitraniline ne leur a point fourni l'orthonitrofluorobenzène, ni la distillation du produit de la nitration du fluorobenzène. Les nommés savants ont alors tâché d'obtenir le corps en question, en faisant bouillir la 3. 4 nitrofluoraniline diazotée avec de l'alcool, mais le résultat fut négatif; il fallut donc pour aboutir, pousser les recherches dans d'autres directions.

Quand on nitre l'acide parafluorobenzène sulfonique, un groupe nitro se place en position ortho vis-à-vis de l'atome de fluor, on obtient un dérivé de l'orthonitrofluorobenzène, voire ce composé lui-même quand on sait éliminer le groupe acide sulfonique du dit acide nitré.

Ainsi l'acide nitrofluorobenzène sulfonique fut exposé à l'action de l'acide sulfurique dilué et chauffé de 180°—200°. Il se montrait alors que dans ces conditions ce sulfo-acide est

---

[1]) Ce Rec. **23**, 226, 257.

tellement stable [1]), qu'on n'a pas pu obtenir une seule goutte du corps désiré; cette voie fut donc abandonnée pour une autre qui a mené à bon fin.

Point de départ fut la nitrofluoraniline, déjà mentionnée. Après sa diazotation elle est convertie en nitrofluorophénylhydrazine par réduction avec du chlorure stannique en solution acide chlorhydrique d'après la méthode décrite pour les nitranilines diazotées par M. Bischler [2]); enfin c'est cette hydrazine qui, oxydée avec du sulfate de cuivre, a fourni l'orthonitrofluorobenzène.

L'orthonitrofluorobenzène a, comme on pouvait s'y attendre, l'atome de fluor facilement attaquable; on l'éprouve déjà d'une manière fâcheuse à sa distillation sous pression ordinaire — opération qui cause une décomposition partielle, dans laquelle le verre de l'appareil est attaqué — et plus nettement en le chauffant à 100° avec de l'ammoniaque alcoolique, qui le transforme en o. nitraniline; cette réaction prouve la position ortho de l'atome de fluor vis-à-vis du groupe nitro.

Comme la mobilité du fluor dans ses composés aromatiques est une curieuse propriété — quoique bien à prévoir [3]) — de ces substances, on a examiné encore sur ce point les corps fluorés obtenus dans le cours de cette recherche. Ainsi on a constaté que dans l'acide fluoronitrobenzènesulfonique

---

[1]) Le toluène est facilement régénéré de son acide sulfonique dissous dans de l'acide sulfurique, en chauffant le mélange en vase ouvert à 180°, tout en y faisant passer de la vapeur d'eau; il n'en est pas de même pour l'ortho- et le para-nitrotoluène sulfoné, qui sont à peu près stables vis-à-vis de l'action simultanée de la vapeur et de l'acide sulfurique chauffé jusqu'à 200°. Au-dessus de cette température une forte carbonisation annonce une décomposition complète. L'emploi de l'acide phosphorique sirupeux à 200° donne le même résultat négatif, même carbonisation en chauffant plus fortement. L'entrée d'un groupe nitro rend donc les acides sulfoniques aromatiques beaucoup plus stables, quant au changement du groupe sulfonique contre de l'hydrogène, qu'ils ne le sont déjà.

[2]) B. 22, 2801.

[3]) Voir M. Lulofs ce Rec. 20, 292.

($Fl.NO_2.SO_3H = 1.2.4$) le fluor est déplacé avec une extrême facilité par le radical amino. En ajoutant à la solution du sel de potassium, de l'ammoniaque, même étendue, on obtient très vite un precipité de $CaFl_2$ en présence de chlorure de calcium et en chauffant quelque peu en vase ouvert.

Le groupe acide sulfonique à lui seul n'est pas d'une grande influence sur l'atome de fluor, au moins celle-ci est de beaucoup inférieure à celle du groupe nitro, car pendant que le sel d'ammonium de l'acide parafluorobenzène sulfonique n'est pas attaqué à 130°—140° par de l'ammoniaque, le paranitrofluorobenzène en est déjà transformé quantitativement en paranitraniline à 100°.

On a encore mis en contact l'acide orthofluorobenzoïque avec de l'ammoniaque, afin de voir si le premier se distingue des acides analogues chloré, bromé et iodé, qui n'en sont point attaqués; cependant, quoique la température fût élevée jusqu'à 200°, l'acide fluorobenzoïque ne se décomposa pas: il n'y eut pas de formation d'acide anthranilique à constater.

Partie expérimentale.

Préparation du fluorobenzène.

M.M. A. F. Holleman et Beekman [1]) ayant déjà indiqué, que l'échange du groupe amino contre l'atome de fluor se fait plus nettement à mesure qu'on augmente la concentration en acide fluorhydrique de la solution diazotée, on a modifié quelque peu leur méthode, de manière à faire monter le rendement tout en diminuant sensiblement la quantité de l'acide fluorhydrique mis en oeuvre. On a opéré ainsi:

372 gr. (4 mol) d'aniline sont dissous peu à peu, tout en remuant avec un agitateur en cuivre, dans 1200 c.c. d'acide fluorhydrique de 50 %, contenus dans une bou-

---

[1]) Ce Rec. 23, 231.

teilie enduite à l'intérieur d'une mince couche d'un mélange de paraffine et de vaséline. On refroidit par une large quantité de glace et de sel marin. La bouillie obtenue est diazotée par 300 gr. de nitrite de sodium, dissous dans 400 c.c. d'eau, puis décomposée dans l'appareil décrit par les auteurs déjà nommés; on l'a chargé de 200 c.c. d'acide fluorhydrique (de 50 %). Le poids du fluorobenzène obtenu brut, mais à peu près pur, est de 210 gr., soit un rendement de 55 %; il monte à 60 % en employant la moitié des quantités citées [1]).

Préparation de l'orthonitrofluorobenzène.

Le point de départ est le produit de la nitration à 0°, du fluorobenzène; il donne, refroidi à 0°, 60 % de son poids en paranitrofluorobenzène cristallisé, qui devient pur (point de fusion 27°) par un lavage avec peu de ligroïne. Ce fluoronitrobenzène est réduit puis nitré [2]).

Pour convertir cette amine en 3. 4. nitrofluorphénylhydazine, elle fut traitée en quantités de 11 gr. d'après la méthode donnée par M. Bischler [3]) pour la préparation de l'orthonitrophénylhydrazine; on prend seulement soin de ne chauffer que doucement la liqueur qui doit être débarrassée de l'étain, et de bien chasser l'excès de l'hydrogène sulfuré employé, avant de mettre l'hydrazine en liberté de son chlorhydrate par du carbonate de sodium (éviter un excès). La base obtenue est rouge-brun et cristallisée. Sans l'examiner plus amplement on l'a jetée directement sur un filtre et lavée jusqu'à la disparition du sel marin [4]). Alors elle est introduite dans un ballon contenant une

---

[1]) A la rectification d'environ 500 gr. de fluorobenzène lavé avec de la soude caustique le thermomètre montait tout à la fin au-dessus de 150°; on n'a pas examiné cette fraction. L'aniline dont on était parti était un échantillon pur de M De Haën, à Seelze près de Hannovre.

[2]) Ce Rec. 23, 237.

[3]) B. 22, 2801.

[4]) Voir M. Gattermann. B. 25, 1074.

solution de 50 gr. de sulfate de cuivre, acidulée par quelques c.c., d'acide sulfurique, et ensuite soumise à l'entraînement par un courant de vapeur. L'hydrazine est vite oxydée et l'orthonitrofluorobenzène distille avec les premières quantités d'eau. Le rendement brut de trois opérations est de 8 gr. à peu près purs. On purifie par une distillation dans le vide après avoir éloigné un peu d'eau en chauffant doucement, de même in vacuo. Pendant que les premières gouttes passent dans le récipient, la température monte encore, bientot cependant elle reste parfaitement constante à 115°.5 sous une pression de 22 m.M. Refroidie dans un mélange d'acide carbonique solide et d'alcool, cette dernière fraction se prend en masse et fond alors à —8°.

Analyse:
0.2321 gr. donnèrent 19.7 c.c. d'azote à 11° et 751.5 m.M. de pression.
Trouvé: 10.0 % d'azote.
Calculé pour $C_6H_4FlAzO_2$: 10.0 %.

Ainsi qu'il a été déjà dit, l'orthonitrofluorobenzène ne peut pas être distillé à la pression ordinaire sans se décomposer partiellement. Pour en prouver la structure 2 gr. de ce corps furent chauffés pendant 7 heures à 95° en tube scellé avec 3 c.c. d'ammoniaque forte et 7 c.c. d'alcool. On verse alors dans de l'eau et cristallise dans le même liquide Le point de fusion de la nitraniline obtenue est à 70° (non corr.), pour l'orthonitraniline la littérature indique 71°.5.

Dosage d'azote:
0.1925 gr. donnèrent 33 c.c. d'azote à 11° et 751.5 m.M. de pression.
Trouvé: 20.2 % d'azote,
Calculé pour $C_6H_6Az_2O_2$: 20.3 %.

Sulfonation du fluorobenzène.

On verse 24 gr. de fluorobenzène sur 100 gr. d'acide sulfurique à 10 % d'anhydride et agite prudemment; la température monte à ± 70°. Après neutralisation du liquide avec du carbonate de baryum pur, la première et principale

fraction de cristallisation montrait une solubilité moins grande que la dernière; celle-là était le sel de baryum pur de l'acide p. fluorobenzènesulfonique, car son sulfochlorure fondait à 36°, l'amide à 123°, chiffres qu'indique aussi M. Lenz [1]), qui a préparé l'acide en question en partant de l'acide sulfanilique. Le dit sel de baryte cristallise en paillettes luisantes, qui ne contiennent par de l'eau. Solubilité à la témpérature ordinaire 5 %. Le sel d'ammonium est de même exempt d'eau.

Pour obtenir l'acide 3. 4. nitrofluorobenzènesulfonique 48 gr. de fluorobenzène sont dissous comme il a été décrit plus haut dans 200 gr. d'acide sulfurique fumant, après quoi l'on ajoute peu à peu 50 gr. d'acide nitrique (p. s. 1.5) et encore 300 gr. d'acide sulfurique à 10 % d'anhydride. On évite des températures au-dessus de 100°. La nitration faite, on verse la liqueur acide dans une solution saturée de 800 gr. de chlorure de potassium, qui dépose alors après refroidissement le sel de potassium de l'acide cherché. Recristallisé dans de l'eau chaude on en obtient environ 60 gr. à l'état de pureté, soit 46 % de la quantité théorique. Si le rendement n'est pas grand, cette manière d'opérer est facile pour s'en procurer vite une petite quantité. Le dit sel cristallise en petites lamelles et est presque incolore; séché à l'air il est exempt d'eau.

Dosage du potassium:

0.3637 gr. donnèrent 0.1165 gr. de sulfàte de potassium.

Trouvé K: 14.36 %.

Calculé pour $C_6H_3FlAzSO_5K$: 15.06 %.

Afin d'établir sa structure on l'a converti dans l'amide de l'acide 3. 4 nitraminobenzènesulfonique, en chauffant le chlorure brut, préparé du sel avec du pentachlorure de phosphore, avec de l'ammoniaque. Point de fusion du corps obtenu 206°—207°, ainsi que l'indique M. Fischer [2]) pour l'amide en question.

---

[1]) B. **10**, 1137; B. **12**, 581.

[2]) B. **24**, 3788.

Comme nous l'avons déjà dit l'acide 3,4 nitrofluorobenzène-sulfonique ne perd pas son groupe acide par l'action simultanée de la vapeur d'eau et de l'acide sulfurique chauffé de 180°—200°; ajoutons que l'atome de fluor n'est sous ces conditions-ci pas non plus chassé du noyau benzénique en quantité sensible; l'acide dont on est parti se laisse régénérer intact.

L'acide orthofluorobenzoïque mentionné dans l'introduction fut préparé par l'oxydation de l'o. fluorotoluène, d'après les indications que M. Graebe [1]) a données pour l'o. chlorotoluène. Le rendement est bon; le point de fusion de l'acide est de 119°—120° (non corr.); après avoir été chauffé avec de l'ammoniaque et du chlorure de calcium à 200° il est de même 119°—120°; il ne s'était pas déposé du fluorure de calcium, l'acide fluoré n'est donc pas attaqué par ce traitement.

Groningue, Novembre 1904.

Laboratoire de l'Université.

---

[1]) Ann. **276**, 55.

Sur quelques hydrazones dérivées des nitrophényl-hydrazines para, méta et ortho,

PAR M.M. W. ALBERDA VAN EKENSTEIN et J. J. BLANKSMA.

Ayant démontré il y a quelque temps [1]) que la p. nitrophénylhydrazine se prête à décéler de petites quantités d'aldéhydes et de cétones, et que ce corps peut servir à doser la quantité d'acétone dans l'alcool dénaturé, nous avons continué cette recherche que nous avons aussi étendue aux nitrophénylhydrazines méta et ortho.

Para-nitrophénylhydrazine.

La p. nitrophénylhydrazine a été employée pour doser les aldéhydes et cétones suivantes.

Acétone. 329 m.g. d'acétone sont dissous dans 200 c.c. d'alcool éthylique de 10 %. On introduit 50 c.c. de cette solution dans une fiole D'ERLENMEYER et l'on ajoute 400 m.g. de p-nitrophénylhydrazine, dissous dans 15 c.c. d'acide acétique de 30 %. Après une demi-heure on essore à la trompe et sèche de 105°—110°.

Trouvé: 270, 270 et 271 m.g. de p. nitrophénylhydrazone de l'acétone, correspondant avec 81 m.g. d'acétone; tandisqu'on aurait dû trouver 82 m.g. d'acétone.

Pour le dosage de l'acétone on peut opérer aussi en solution acétique diluée, ou en solution aqueuse. Il faut employer toujours un petit excès de para-nitrophénylhydrade benzaldéhyde, et après la filtration on obtient une solution qui ne contient que très peu de glucose (dosée au moyen

---

[1]) Ce Rec. 22, 434.

zine; ce corps est assez soluble dans de l'acide acétique dilué, tandis que l'hydrazone ne se dissout que peu dans cet acide.

Diéthylcétone. Le dosage a été fait comme dans le cas de l'acétone. Trouvé 113, 113 et 114 m.g. de p. nitrophénylhydrazone de la diéthylcétone, correspondant avec 44 m.g. de diéthylcétone; on avait calculé que la solution contiendrait 45 m.g. de diéthylcétone.

Aldéhyde acétique. L'opération étant faite comme ci-dessus on a trouvé 190, 189 et 189 m.g. de p. nitrophénylhydrazone de l'aldehyde acétique, correspondant avec 46 m.g. d'aldéhyde. Calculé 46.4 m.g. d'aldéhyde.

Cette réaction peut servir pour le dosage de l'aldéhyde dans le vin et autres boissons alcooliques.

Benzaldéhyde. Trouvé 152, 152 et 152 m.g. de p. nitrophénylhydrazone de la benzaldéhyde, correspondant avec 66.7 m.g. de benzaldéhyde, tandis que la théorie exige 66.7 m.g. de benzaldéhyde [1]).

Nous avons employé aussi la p. nitrophénylhydrazine pour séparer le saccharose du glucose, fructose et mannose. Les hexoses forment facilement avec la p. nitrophénylhydrazine des hydrazones peu solubles dans de l'eau, tandis que le saccharose ne réagit pas avec la p. nitrophénylhydrazine en solution alcoolique. On opère comme suit: un mélange de 500 m.g. de glucose, et 500 m.g. de saccharose, est chauffé en solution alcoolique pendant une demi-heure au bain-marie avec 600 m.g. de p. nitrophénylhydrazine. Après le chauffage on fait évaporer l'alcool. Le résidu qui est un mélange de la p. nitrophénylhydrazone du glucose et de saccharose inaltéré est traité avec un peu d'eau. Le saccharose se dissout; on filtre et le filtratum qui contient le saccharose et une trace de p. nitrophénylhydrazine est

---

[1]) On peut aussi employer la p. nitrophénylhydrazine pour doser le furfurol, la p. nitrophénylhydrazone du furfurol étant très peu soluble dans l'eau et dans l'acide acétique dilué. (Cf. Tollens, Ber. **25**, 2912). La p. nitrophénylhydrazone du furfurol fond à 137°, celle de l'α. méthylfurfurol à 133°. Feist (Ber. **33**, 2098) donne les pts. d. f. 127° et 130°.

traité par une goutte de benzaldéhyde (exempt d'acide benzoïque); il se sépare un peu de p. nitrophénylhydrazone de la liqueur de Fehling), tandis qu'on retrouve presque tout le saccharose dans la solution.

On sait qu'il est difficile d'isoler le saccharose d'un mélange de sucre interverti et de saccharose, parce qu'on ne réussit pas à faire cristalliser ce mélange. Cependant en traitant un mélange de 200 m.g. de glucose, 200 m.g. de fructose et 200 m.g. de saccharose avec de la p. nitrophénylhydrazine comme nous venons de l'indiquer, nous avons réussi à éliminer presque entièrement le sucre interverti, et alors on peut très bien faire cristalliser le saccharose.

Il est chose facile de séparer le mannose du saccharose. La p. nitrophénylhydrazone du mannose est très peu soluble dans l'eau; ce corps se forme bientôt en faisant bouillir le mannose en solution alcoolique avec la p. nitrophénylhydrazine, et il peut être séparé ainsi du saccharose.

Nous n'avons pas encore étendu ces recherches sur le maltose et le lactose; cependant nous avons trouvé que ces bihexoses ne réagissent pas si facilement avec la p. nitrophénylhydrazine; nous n'avons pas réussi à isoler les p. nitrophénylhydrazones de ces bihexoses; peut-être ces corps sont-ils beaucoup plus solubles dans l'alcool. Il est donc probable qu'on réussira aussi à isoler ces sucres d'un mélange contenant également des hexoses, et que la réaction pourra être appliquée, quand il s'agit d'obtenir les bihexoses par synthèse.

Ensuite nous avons préparé encore les p. nitrophénylhydrazones de l'acide glucuronique et du lyxose. En traitant l'acide glucuronique en solution aqueuse avec la p. nitrophénylhydrazine on obtient immédiatement de beaux cristaux jaunes. Ces cristaux sont peu solubles dans l'alcool, l'éther le chloroforme et l'eau froide; il se dissolvent bien dans l'eau chaude et après le refroidissement on obtient de belles feuillettes, pt. d. f. 225° $[\alpha]_D = -91.2$ (déterminé dans une solution dans la pyridine et l'alcool éthylique). On peut déceler au moyen de cette réaction de très petites quantités d'acide glucuronique.

Nous avons obtenu la p. nitrophénylhydrazone du lyxose en traitant celui-ci en solution alcoolique pendant une demi-heure avec la quantité calculée de p. nitrophénylhydrazine. Après le refroidissement on obtient des cristaux jaunes qui sont recristallisés dans de l'alcool et fondent à 172°; $[\alpha]_D = + 32°.2$.

Méta-nitrophénylhydrazine.

La méta-nitrophénylhydrazine peut servir aussi bien que le dérivé para pour l'identification des aldéhydes et cétones. Ce corps fut préparé suivant la méthode de Bischler et Brodsky [1]). On n'a qu'à chauffer la m. nitrophénylhydrazine en solution alcoolique pendant quelques minutes avec des aldéhydes ou cétones pour obtenir après le refroidissement les hydrazones de ces corps, formant ordinairement des cristaux rouges cristallisant très facilement.

m. Nitrophénylhydrazone	de l'acétone	pt. d. f.	125° [2])
„	de l'aldéhyde acétique	„	142° [3])
„	de la diéthylcétone	„	105°
„	de la benzaldéhyde	„	130° [4])
„	de l'o. nitrobenzaldéhyde	„	205°
„	de la m. „	„	213°
„	de la p. „	„	228°
„	de la benzophénone	„	138°
„	de l'acétophénone	„	163°
„	de la salicylaldéhyde	„	197°
„	de la p. tolylaldéhyde	„	155°
„	de l'aldéhyde cinnamique	„	146°
„	du furfurol	„	137°

Analyses. m. Nitrophénylhydrazone de l'acétophénone.
0.1004 gr. ont donné 14.2 c.c. d'Az à 21° et 761 m.m.
Trouvé: Az 16.1; calculé pour $C_{14}H_{13}O_2Az_3$: 16.4.
m. Nitrophénylhydrazone de la benzophénone.
0.1052 gr. ont donné 12.2 c.c. d'Az à 17° et 765 m.m.
Trouvé: Az 13.5; calculé pour $C_{14}H_{13}O_2Az_3$: 13.2.

---

[1]) Ber. **22**, 2809.
[2]) Bischler et Brodsky donnent le pt. d. f. 112°.
[3]) „ „ „ „ „ „ 98°.
[4]) „ „ „ „ „ „ 118°.

Les m. nitrophénylhydrazones des sucres ont été préparées comme celles du dérivé para. On dissout les sucres dans de l'alcool éthylique de 96 % et on fait bouillir avec la quantité calculée de m. nitrophénylhydrazine pendant une demi-heure. Ensuite on évapore l'alcool et recristallise le résidu dans de l'alcool éthylique.

m. Nitrophénylhydrazone	du mannose	pt. d. f.	162°	α_D + 10.7°
„	du glucose	„	110°	α_D — 6.3
„	du galactose	„	182°	α_D + 0
„	du rhamnose	„	156°	α_D — 21.4°
„	de l'arabinose	„	182°	α_D — 0

Analyses. m. Nitrophénylhydrazone du mannose.
0.124 gr. ont donné 13.9 c.c. d'Az à 16° et 757 m.m.
Trouvé: Az 13.—; calculé p. $C_{12}H_{17}O_7Az_3$: 13.3.
m. Nitrophénylhydrazone du rhamnose.
0.1224 gr. ont donné 15.1 c.c. d'Az à 17° et 759 m.m.
Trouvé: Az 14.3: calculé pour $C_{12}H_{17}O_6Az_3$: 14.—.

Les corps obtenus cristallisent tous facilement; il sont jaunes, bien solubles dans l'alcool bouillant et peu solubles dans l'eau. Au moyen de la benzaldéhyde on en peut regagner le sucre.

Ortho-nitrophénylhydrazine.

L'ortho-nitrophénylhydrazine fut preparée d'après Bischler et Brodsky [1]). Elle se combine avec les aldéhydes et cétones, tout comme les dérivés méta et para.

o. Nitrophénylhydrazone	de l'acétone	pt. d. f.	70°
„	de la diéthylcétone	„	60°
„	de l'aldéhyde formique	„	85°
„	de l'aldéhyde acétique	„	124°
„	de l'o nitrobenzaldéhyde	„	225°
„	de la m. „	„	230°
„	de la p. „	„	255°
„	de la salicylaldéhyde	„	193°
„	de la p oxybenzaldéhyde	„	235°
„	de la p. tolylaldéhyde	„	183°
„	de l'acétophénone	„	138°
„	de la benzophénone	„	161°
„	du furfurol	„	155°
„	de l'aldéhyde cinnamique	„	190°

[1]) Ber. 22, 2801.

Analyses. o. Nitrophénylhydrazone du furfurol.
0 110 gr. ont donné 15.2 c.c. d'Az à 18° et 761 m.m.
Trouvé: Az 17.6; calculé pour $C_{11}H_9O_3Az_3$: 18.1.
o. Nitrophénylhydrazone de l'aldéhydecinnamique.
0.103 gr. ont donné 13.6 c.c. d'Az à 14° et 764 m.m.
Trouvé Az 15.2; calculé pour $C_{15}H_{13}O_2Az_3$: 15.7.

Les o. nitrophénylhydrazones des sucres obtenus sont les suivantes.

o. Nitrophénylhydrazone	du glucose	pt. d. f.	158° αD	+ 27.8°
»	du fructose	»	162° αD =	+ 31°
»	du mannose	»	171° αD	+ 16°
»	du galactose	»	178° αD	— 26.8
»	du rhamnose	»	162° αD	—59°
»	de l'arabinose	»	172° αD	— 21.4

Analyses. o. Nitrophénylhydrazone du mannose.
0.1066 gr. ont donné 12. c.c. d'Az à 19° et 765 m.m.
Trouvé: Az 13.—; calculé pour $C_{12}H_{17}O_7Az_3$: 13.3.
o. Nitrophénylhydrazone du fructose.
0.152 gr. ont donné 17.8 c.c. d'Az à 18° et 766 m.m.
Trouvé: Az 13.—; calculé pour $C_{12}H_{17}O_7Az_3$: 13.3.

Le fructose réagit très facilement avec l'o. nitrophénylhydrazine. On n'a qu'à faire bouillir ces deux corps en solution alcoolique pendant quelques minutes pour obtenir presque directement après le refroidissement les longues aiguilles rouge-clair de l'o. nitrophénylhydrazone du fructose. Ce corps cristallise très facilement, et peut servir pour l'identification du fructose. Nous avons aussi réussi à isoler le fructose d'un mélange de fructose et de glucose. Une solution éthylalcoolique de 200 m.g. de glucose et 200 m g. de fructose fut chauffée pendant 10 minutes avec 400 m.g. d'o. nitrophénylhydrazine. Après le refroidissement pendant la nuit 100 m.g. de l'o. nitrophénylhydrazone du fructose se déposent, pt. d f. 161°. Après évaporation partielle de l'alcool une nouvelle cristallisation de la nitrophénylhydrazone du fructose a lieu, tandis que le glucose reste dans la solution.

L'o. nitrophénylhydrazone du mannose se forme aussi facilement; elle est très peu soluble dans l'alcool éthylique.

On obtient également ce corps en traitant le mannose à la température ordinaire avec l'o. nitrophénylhydrazine en solution acétique. Nous n'avons pas réussi à obtenir deux modifications de ce corps, comme nous les avons obtenues de la p. nitrophénylhydrazine [1]). L'o. nitrophénylhydrazone du galactose donne par recristallisation dans de l'alcool éthylique une masse gélatineuse, dans laquelle on trouve çà et là des cristaux jaunes. Il semble que le galactose forme facilement des hydrazones gélatineuses, car les benzyl-, allyl- et amylphénylhydrazones du galactose forment aussi des gelées [2]). Nous tenons à exprimer nos remercîments à M. DE OUDE, qui nous a assisté habilement.

Amsterdam, Déc. 1904.

Lab. du Ministère des Finances

---

[1]) Ce Rec. **22**, 437.

[2]) Rec. **15**, 229. LOBRY DE BRUYN et ALBERDA VAN EKENSTEIN.

Nitration et réduction du dinitrophénétol symétrique,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Ayant démontré que le dinitroanisol symétrique peut être nitré facilement et fournit le trinitroanisol et ensuite le tétranitroanisol [1]), j'ai opéré de la même manière avec le dinitrophénétol, dans le but d'obtenir les dérivés éthyliques analogues du trinitrovératrol [2]).

Le dinitrophénétol fut préparé suivant les indications de LOBRY DE BRUYN [3]), en traitant le trinitrobenzène sym. en solution éthylalcoolique avec du $NaOC_2H_5$. J'ai taché d'abord de modifier la méthode en opérant au bain-marie, comme dans le cas du dinitroanisol, et non pas à la température ordinaire. Cependant l'action réductrice de l'éthylate de sodium étant beaucoup plus grande que celle du méthylate de sodium, on n'obtient alors que des résines noires. Aussi en opérant à froid il vaut mieux mettre de côté la solution pendant 14 à 18 jours pour compléter la réaction, le rendement étant alors de 25 %, tandis qu'après un ou deux jours de repos seulement, on retrouve une grande quantité de trinitrobenzène inaltéré. Ayant évaporé l'alcool, on dissout le dinitrophénétol, qui a une couleur brun-foncé, dans de l'acide nitrique de 1.4, on chauffe un moment et verse dans l'eau. Recristallisé dans de l'alcool, on obtient le dinitrophénétol sous forme de cristaux jaunes, pt. d. f. 96°.

---

[1]) Ce Rec **23**, 111.
[2]) Ce Rec. **23**, 114.
[3]) Ce Rec. **13**, 153.

Nitration du dinitrophénétol.

On dissout 3 grammes de dinitrophénétol dans 30 c.c. d'acide nitrique de 1.44 et l'on ajoute 30 c.c. d'acide sulfurique de 1.8. En chauffant pendant une heure au bain-marie il se sépare une huile qui, versée dans de l'eau, se solidifie lentement après une demi heure; après recristallisation dans de l'alcool éthylique on obtient des cristaux jaune clair, pt. d. f. 80°. L'analyse démontre que le corps est le trinitrophénétol; la réaction a eu lieu comme dans le cas du trinitroanisol; la constitution du corps est donc $C_6H_2(OC_2H_5)(AzO_2)_3$ 1. 2. 3. 5.

Analyse:

0.132 gr. ont donné 18.9 c.c. d'Az à 20° et 766 m.m.

Trouvé: Az 16.3 Calculé pour: $C_8H_7O_7Az_3$: 16.5

Le trinitrophénétol est transformé par l'ammoniaque alcoolique en dinitrophénétidine $C_6H_2(OC_2H_5)(AzH_2)(AzO_2)_2$ 1.2.3.5, pt. d. f. 195°, formant des cristaux jaunes peu solubles dans l'alcool.

Analyse:

0.0582 gr. ont donné 9.2 c.c. d'Az à 15°, et 768 m.m.

Trouvé: Az 18.7. Calculé pour: $C_7H_9O_5Az_3$: 18.5.

De la même manière on obtient au moyen de la méthylamine en solution alcoolique immédiatement un précipité de cristaux orangés de l'oxyéthylméthylamidodinitrobenzène 1.2.3.5, fondant à 174°; ce corps est transformé par de l'acide nitrique de 1.5 en oxyéthyldinitrophénylméthylnitramine, pt. d. f. 69°, formant des cristaux incolores.

L'oxyéthyléthylamidodinitrobenzène est obtenu par l'action de l'éthylamine sur le trinitrophénétol; ce corps forme des cristaux orangés, fondant à 137°; traité par de l'acide nitrique de 1.52 il fournit l'oxyéthyldinitrophényléthylnitramine pt. d. f. 72°.

Ensuite avec de l'aniline en solution alcoolique le trinitrophénétol donne immédiatement un précipité d'aiguilles jaunes, pt. d. f. 155°, de l'anilidodinitrophénétol $C_6H_2(OC_2H_5)(AzHC_6H_5)(AzO_2)_2$ 1. 2. 3. 5.

Analyse:

0.125 gr. ont donné 16 c.c. d'Az à 18° et 768 m m.

Trouvé: Az 14.1. Calculé pour: $C_{14}H_{13}O_5Az_3$: 13.9.

Le trinitrophénétol est transformé par l'éthylate de sodium en solution éthylalcoolique absolue en éther diéthylique de la dinitropyrocatéchine [pt. d. f. 78°] $C_6H_2(OC_2H_5)_2(AzO_2)_2$ 1. 2. 3. 5, formant des cristaux presque incolores.

Un demi-gramme de ce corps fut dissous dans 5 c.c. d'acide nitrique de 1.44 et 5 c.c. d'acide sulfurique, et chauffé pendant une demi-heure au bain-marie Après le refroidissement il se sépare des cristaux; on verse le tout dans de l'eau et l'on recristallise le précipité dans de l'alcool éthylique; on obtient des aiguilles incolores de l'éther diéthylique de la trinitropyrocatéchine, pt. d. f. 122°. J'ai aussi préparé ce corps en nitrant l'éther diéthylique de la pyrocatéchine.

Deux grammes de l'éther diéthylique de la pyrocatéchine sont dissous dans un peu d'acide acétique glacial; cette solution est ajoutée goutte à goutte à un mélange de 10 c.c. d'acide nitrique de 1.52 et de 10 c.c. d'acide sulfurique, tout en refroidissant par un courant d'eau. Le tout est versé dans de l'eau et recristallisé dans de l'alcool éthylique.

Les cristaux incolores qui ont le pt. d. f. 122° sont l'éther diéthylique de la trinitropyrocatéchine [1]).

Analyse:

0.143 gr. ont donné 17.6 c.c. d'Az à 17° et 764 m.m.

Trouvé: Az 14.3. Calculé pour: $C_9H_{11}O_8Az_3$: 13.9.

En traitant le trinitrophénétol de nouveau avec de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique on obtient le tétranitrophénétol.

On dissout 3 gr. de dinitrophénétol dans 20 c.c. d'acide nitrique de 1.52 et 20 c.c. d'acide sulfurique; on chauffe le mélange au bain-marie pendant deux heures, et refroidit ensuite par un courant d'eau. En versant la liqueur dans

---

[1]) Voir pour la constitution de ce corps et du trinitrovératrol (Ce Rec. 23, 116.) un mémoire prochain. Il a été démontré que dans ces corps les groupes nitro se trouvent dans les positions 3. 4 et 5.

l'eau il se sépare immédiatement un produit cristallin, qui fournit par recristallisation dans l'alcool des cristaux jaune-clair, pt. d. f. 115°. On voit par l'analyse que le corps est le tétranitrophénétol.

Analyse:

0.165 gr. ont donné 26 c.c. d'Az à 16° et 766 m.m.

Trouvé: Az 18.5. Calculé pour: $C_7H_6O_9Az_4$: 18.5.

Dans le tétranitrophénétol on peut remplacer deux groupes nitro par OC_2H_5 par l'action de l'éthylate de sodium en solution éthylalcoolique. Quand on ajoute deux molécules de $NaOC_2H_5$ à la solution éthylalcoolique du tétranitrophénétol, il se dépose bientôt du nitrite de sodium. Après évaporation de l'alcool on dissout le $NaAzO_2$ dans de l'eau et recristallise le résidu dans de l'alcool dilué. On obtient alors des cristaux soyeux incolores, pt. d. f. 98°, qui se colorent en brun par l'action de la lumière.

Analyse:

0.050 gr. ont donné 4.4 c.c. d'Az à 19° et 746 m.m.

Trouvé: Az. 9.9. Calculé pour: $C_{12}H_{16}O_7Az_2$: 9.3.

L'analogie des dérivés de l'anisol et du phénétol étant complète, il faut admettre que le tétranitrophénétol a la constitution $C_6H(OC_2H_5)(AzO_2)_4$ 1. 2. 3. 5. 6, et que ce corps donne par l'action de l'éthylate de sodium l'éther triéthylique de la dinitrophloroglucine [1]).

Réduction du dinitrophénétol.

On dissout trois grammes de dinitrophénétol dans 100 c.c. d'alcool éthylique de 96%; on ajoute à cette solution 20 c.c. d'ammoniaque alcoolique (contenant 85 m.g. de AzH_3 par c.c.) et ensuite on fait arriver dans cette solution un courant d'hydrogène sulfuré. La solution est chauffée au bain-marie pendant un quart-d'heure, et après le refroidissement on traite de nouveau par de l'hydrogène sulfuré. Par le chauffage au bain-marie il se dépose du soufre.

---

[1]) Cf. Ce Rec. 23, 116.

Après le refroidissement on filtre pour éliminer le soufre et, après avoir évaporé l'alcool presque totalement, le résidu est dilué par de l'eau. Il se dépose un précipité floconneux, qui est purifié par dissolution dans de l'acide chlorhydrique et précipitation par de l'ammoniaque. Le corps obtenu ainsi est l'oxyéthylnitraniline 1. 3. 5; elle se dissout facilement dans de l'alcool éthylique; elle est bien soluble dans l'eau bouillante et peu soluble dans de l'eau froide; recristallisée dans l'eau elle forme de longues aiguilles jaunes, pt. d. f. 115°.

Analyse:

0.106 gr. ont donné 14.3 c.c. d'Az à 17° et 748 m.m.
Trouvé: Az 15.4. Calculé pour: $C_8H_{10}O_3Az_2$: 15.3.

Ce corps donne par l'action du brome en solution acétique des cristaux jaunes de l'oxyéthyltribromonitraniline, pt. d. f. 102°: $C_6(OC_2H_5)Br_3 . AzH_2 . AzO_2$ 1. 2. 4. 6. 3. 5.

Analyse:

0.1162 gr. ont donné 0.1574 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br. 57.6. Calculé pour: $C_8H_7O_3Az_2Br_3$: 57.2.

En traitant le dinitroanisol sym. de la même manière que le dinitrophénétol avec du sulfhydrate d'ammonium, on obtient l'oxyméthylnitraniline 1. 3. 5, formant des cristaux orangés, bien solubles dans l'eau bouillante, pt. d. f. 118°.

Analyse:

0.1276 gr. ont donné 18.3 c.c. d'Az à 15° et 770 m.m.
Trouvé: Az 17. Calculé pour: $C_7H_9O_3Az_2$: 17.

Le dérivé acétylé de ce corps est obtenu en le faisant bouillir pendant 5 heures avec de l'acide acétique glacial. Il forme des cristaux jaune-clair, peu solubles dans l'eau, pt. d. f. 193°.

Analyse:

0.0952 gr. ont donné 11 c.c. d'Az à 14° et 767 m.m.
Trouvé: Az 13.8. Calculé pour: $C_9H_{10}O_4Az_2$: 13.3.

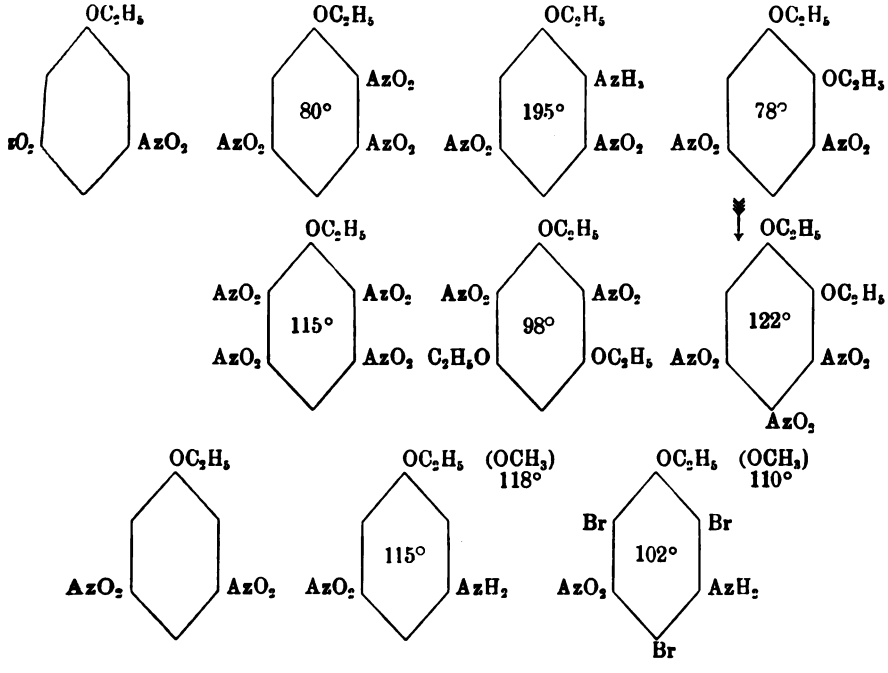
L'oxyméthyltribromonitraniline, pt. d. f 110°, est obtenu en traitant l'oxyméthylnitraniline en solution acétique avec du brome.

Analyse:

0.1134 gr. ont donné 0.160 gr. d'AzBr.
Trouvé: Br. 60%. Calculé pour: $C_7H_5O_3Az_2Br_3$: 59.2.

Ce corps fournit par réduction avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain le diamido-anisol 1. 3. 5, avec élimination des atomes de brome.

Résumé.



Amsterdam, Déc. 1904.

Lab. du Ministère des Finances.

Sur l'oxydation intramoléculaire d'un groupe SH, lié au noyau benzénique, par un groupe nitro en position ortho [1]).

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

L'on connaît déjà quelques cas, où le groupe nitro est capable d'oxyder un groupe oxydable en position ortho. C'est ainsi que WILLGERODT [2]) a démontré que le chloronitrohydrazobenzène 5 . 2 . 1 est transformé en chloronitrosoazobenzène, GREIFF [3]) a obtenu par bromuration de l'orthonitrotoluène l'acide dibromoanthranilique, BINZ [4]) a prouvé que l'o. nitrotoluène est transformé partiellement en acide anthranilique sous l'influence de NaOH, CIAMICIAN et SILBER [5]) ont transformé l'o. nitrobenzaldéhyde en acide benzoïque o. nitrosé par insolation; KNIPSCHEER [6]) a obtenu l'o. oxyazobenzène par insolation de l'azoxybenzène, tandis que WOHL [7]) a transformé le nitrobenzène en ortho-nitrosophénol [8]).

Voir la communication dans l'Acad. des Sciences d'Amsterdam du 28 Mai 1904.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **37**, 356. E. FISCHER, Ann. der Chem. **253**, 1. SOMMER, Journ. f. prakt. Chem. (2), **67**, 530, (1903).

[3]) Ber. **13**, 288.

[4]) Zeitschrift Angew. Chem. 1900, 385. D. R. P. 114837; 138188. LÖB, Zeitschrift f. Electr. **8**, 775.

[5]) Chem. Centr. Bl. 1901, I. 1190. SACHS et KEMPF, Ber. **33**, 1224, 2704. SACHS et SICHEL, Ber. **37**, 1861.

[6]) Ce Rec. **22**, 1.

[7]) Ber. **32**, 3486; **34**, 2442, **36**, 4135, Chem. Centr. Bl. 1901, I. 149.

[8]) Voir encore Ber. **22**, 1663, **36**, 2558, 2670, 3801. Ann. der Chem. **323**, 208. MONATSH. f. Chem. **23**, 1003.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

On voit que dans tous ces cas l'oxygène se détache de l'azote et oxyde le groupe oxydable en position ortho, cette réaction est accélérée par la lumière. MAYER [1]) a observé qu'en traitant le trinitropseudocumène avec une solution alcoolique de sulfure d'ammonium, il se forme l'acide nitropseudocumidinesulfonique. Il suppose que dans le trinitropseudocumène un des groupes nitro est transformé par l'action réductrice du NH_4SH en NH_2 et qu'ensuite ce groupe est substitué par SH. Ce groupe SH est oxydé par le groupe NO_2 en position ortho et transformé en SO_3H, le groupe NO_2 étant réduit simultanément en NH_2.

Cependant le trinitropseudocumène contient un groupe nitro qui est mobile sous l'influence de deux groupes nitro, dont l'un se trouve en position ortho et l'autre en position para. Il était donc probable que ce groupe pourrait être remplacé directement par SH au moyen de NH_4SH, car on sait qu'aussi dans l'orthodinitrobenzène un des groupes nitro peut être remplacé par SH, S ou S_2 [2]).

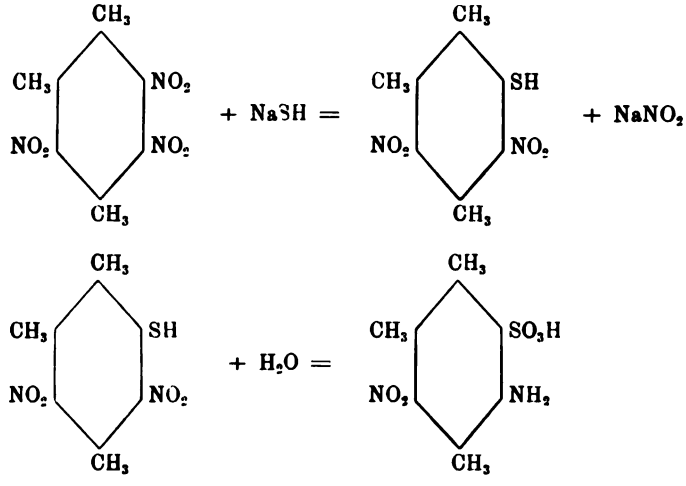
En répétant les expériences de MAYER l'on constate qu'il se forme directement du nitrite d'ammonium, d'où il suit que le groupe NO_2 est remplacé par SH sans réduction préalable. De ce fait on déduisit qu'on devait obtenir le même résultat au moyen de NaSH ou de Na_2S. L'expérience a démontré qu'il en est ainsi. Trois grammes de trinitropseudocumène sont dissous dans de l'alcool de 96 %. On introduit dans la solution, qui est chauffée sur un bain-marie, un courant d'hydrogène sulfuré et on ajoute goutte à goutte une solution de 400 mg. de NaOH. Après avoir chauffé pendant une heure on laisse refroidir, on filtre, et l'on évapore l'alcool. Le résidu est traité par de l'acide chlorhydrique, lavé avec de l'eau, dissous dans du carbonate de sodium et précipité de nouveau avec de l'acide

---

[1]) FITTIG et LAUBINGER' Ann. der Chem. **151**, 257. MAYER, Ber. **19**, 2312; **20**, 966.

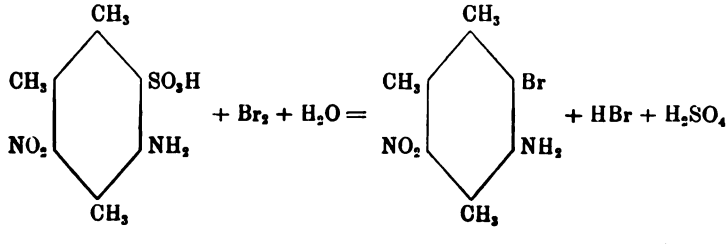
[2]) LOBRY DE BRUYN et BLANKSMA. Ce Rec. **20**, 117 et 124.

chlorhydrique. Le corps obtenu ainsi est l'acide nitropseudocumidinesulfonique. La réaction a eu lieu suivant l'équation suivante:



Le rendement n'atteint que 40 %, tandis qu'avec du NH_4SH le rendement est de 60 %. Aussi au moyen de NaSH il se forme une grande quantité de produits résineux. En traitant l'acide nitropseudocumidinesulfonique avec de l'eau à 180° en tube scellé pendant trois heures, on obtient la nitropseudocumidine, pt. d. f 138°, et une matière poisseuse.

La nitropseudocumidine fournit par l'action du brome en solution acétique la bromonitropseudocumidine, pt. d. f. 150°, sous forme d'aiguilles jaune-clair. Ce corps se forme aussi en traitant l'acide nitropseudocumidinesulfonique en solution acétique avec du brome. Dans ce cas le groupe SO_3H est remplacé par le brome comme suit:



Analyse:

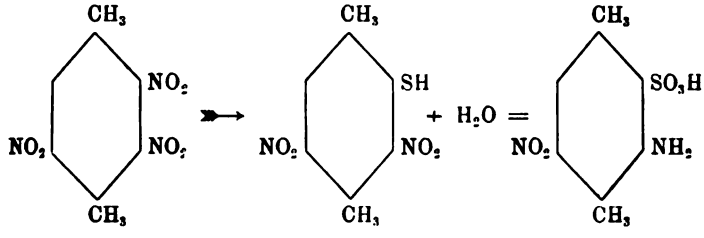
0.086 gr. ont donné 0.0622 gr. d'AgBr.

Trouvé: Br 30.7.

Calculé pour $C_9H_{11}O_2N_2Br$: 30.8.

En traitant le trinitropseudocumène avec du Na_2S en solution alcoolique (1 mol. sur 1 mol.) on obtient aussi l'acide nitropseudocumidinesulfonique.

Le trinitro. p. xylène se comporte vis à vis du sulfhydrate d'ammonium tout comme le trinitropseudocumène [1]). On peut aussi dans ce cas remplacer le NH_4SH par le NaSH ou Na_2S. La réaction se passe comme suit:



L'acide nitro. p. xylidinesulfonique montre une grande analogie avec l'acide nitropseudocumènesulfonique. Le corps forme des cristaux incolores, peu solubles dans l'eau et dans les autres dissolvants ordinaires; il se décompose à 260°.

En chauffant la combinaison pendant trois heures en tube scellé avec de l'eau à 180°, le groupe SO_3H est éliminé, et l'on obtient la nitro. p. xylidine sous forme de cristaux jaune clair, pt. d. f. 98°.

$$(CH_3)_2SO_3H \,.\, NH_2 \,.\, NO_2 + H_2O = C_6H_2(CH_3)_2NH_2 \,.\, NO_2 + H_2SO_4$$ [2])

Analyse:

0.1072 gr. ont donné 15 c.c. de N à 9° et 762 m.m.

Trouvé: N 16.8;

Calculé pour $C_8H_{10}O_2N_2$: 16.8

Le trinitro. p. xylène contient un groupe nitro, qui peut être remplacé facilement par le groupe OCH_3. En traitant le trinitro. p. xylène avec du $NaOCH_3$ en solution méthyl-

---

[1]) Cf. Fittig, Ahrens et Matthieides. Ann. der Chem. **147**, 24.

[2]) Le groupe SO_3H, placé entre les groupes CH_3 et NH_2, est facilement éliminé, voir ce Rec. **23**, 212.

alcoolique, celle-ci se colore en brun-foncé et après évaporation de l'alcool on obtient des aiguilles presque incolores, fondant à 60° après recristallisation dans de l'alcool. Le corps obtenu, qui est l'oxyméthyldinitro. p. xylène, fournit par chauffage avec de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique l'oxyméthyltrinitro p. xylène, pt. d. f. 146°.

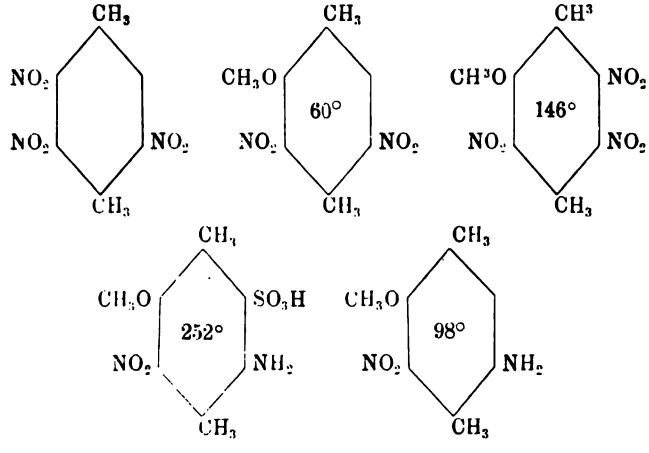
Analyse:

0,1208 gr. ont donné 15.3 c.c. de N à 14° et 778 m.m.

Trouvé: N 15.2;

Calculé pour $C_9H_9O_7N_3$: 15.5.

Ce corps se comporte vis à vis du sulfhydrate d'ammonium tout comme le trinitro p. xylène et le trinitropseudocumène. On obtient donc facilement l'acide oxyméthyldinitro-p. xylènesulfonique, formant des cristaux incolores, pt. d. f. 252° avec décomposition. Cet acide est transformé par chauffage avec de l'eau à 180° en oxyméthylnitro. p. xylidine, pt. d. f. 98°, et en acide sulfurique comme l'indiquent les formules suivantes:



Ensuite j'ai tâché encore de transformer l'orthonitrothiophénol en acide o. amidobenzènesulfonique. Je n'ai pas réussi à réaliser cette réaction; le 2. 4 dinitrothiophénol n'a pas donné non plus l'acide 4. nitro. 2. amidobenzènesulfonique. Il n'est cependant pas impossible, que ces réactions puissent

être réalisées dans d'autres conditions que celles, dans lesquelles j'ai opéré.

Lors de l'étude du trinitro. p. xylène j'ai obtenu encore les dérivés suivants de ce corps.

En chauffant le trinitro. p. xylène en solution alcoolique, au bain-marie, en tube scellé avec deux molécules de méthylamine on obtient après le refroidissement de beaux cristaux orangés, pt. d. f. 175°.

Analyse:

0.1584 gr. ont donné 24.8 c.c. de N à 17° et 748 m.m.

Trouvé: N 19.2;

Calculé pour $C_9H_{11}O_4N_3$: 18.7.

Le corps obtenu est le méthylaminodinitro p. xylène 2.3.5. Le dérivé analogue préparé au moyen d'éthylamine fond à 133°.

Analyse:

0.185 gr. ont donné 27. c.c. de N à 14° et 770 m.m.

Trouvé: 17;

Calculé pour $C_{10}H_{13}O_4N_3$: 17.3.

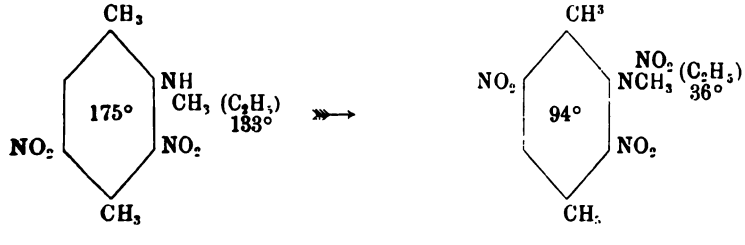
Ces corps sont transformés aisément par l'acide nitrique de 1.52 dans les nitramines correspondantes, formant des cristaux incolores, peu solubles dans l'eau, qui peuvent être recristallisés dans l'alcool, l'acide nitrique ou l'acide acétique. Le méthylnitraminodinitro. p. xylène fond à 94°; le dérivé éthylique correspondant à 36°.

Analyse du méthylnitramino dinitro p. xylène:

0.126 gr. ont donné 22.2 c.c. de N à 17° et 773 m.m.

Trouvé: N 20.8;

Calculé pour $C_9H_{10}O_6N_4$: 20.7



Résultat. Il a été démontré qu'il est possible d'oxyder le groupe SH attaché au noyau benzénique par un groupe NO_2 en position ortho, avec collaboration d'une molécule d'eau; le groupe SH est oxydé et transformé en SO_3H, tandis que le groupe NO_2 est réduit jusqu'à NH_2. Il semble que la réaction soit favorisée par la présence de groupes CH_3 dans le noyau et que la lumière du soleil exerce aussi une action accélérante.

Je présente ici mes remercêments à M. de Oude qui m'a prêté son secours.

Amsterdam, Déc. 1904.

Lab. du Ministère des Finances.

Sur l'isomorphisme des sels thalleux et potassiques,

PAR *M.* W. STORTENBEKER.

Les analogies multiples, à côté de dissemblances non moins caractéristiques, entre les composés thalleux et ceux des métaux alcalins, principalement du potassium, ont frappé tous ceux qui se sont occupés des propriétés du thallium, et en première ligne M.M. CROOKES et LAMY. Ces deux savants ont déjà signalé plusieurs cas d'isomorphisme réel ou apparent, et après eux, d'autres ont étudié ce sujet plus à fond. Citons les mémoires [1]) de M.M. LAMY et DES CLOIZEAUX, travail très soigné, dans lequel on trouve la description cristallographique d'un grand nombre de sels thalleux; de

---

[1]) LAMY et DES CLOIZEAUX, Ann. Chim. Phys. (4) **17**, 310, (1869).
RAMMELSBERG, Pogg. Ann. **146**, 592 (1872.)
FOCK, Zeitschrift f. Krist. **4**, 583 (1880); **6**, 162 (1882) et **28**, 351 (1897).
WYROUBOFF, Bull. Soc. Min. **6**, 311 (1883) et Ann. Chim. Phys. (6) **8**, 25 (1886).
DUFET, C. R. **99**, 867 (1884).
SORET, C. R. **99**, 990 (1884).
RETGERS, Zeitschr. f. Physik Ch. **4**, 623 (1889) et aussi **8**, 13 (1891)
BAKHUIS ROOZEBOOM, Zeitschr. f. Physik. Ch. **8**, 531 (1891).
VAN EYK, Zeitschr. f. Physik. Ch. **30**, 456 (1899).
GOSSNER, Zeitschr. f. Krist. **38**, 110 (1903).

M. Rammelsberg, qui donne une énumération comparée de la forme des cristaux dans les deux groupes de sels; de M.M. Fock, Wyrouboff, Dufet, Soret, Retgers, Bakhuis Roozeboom, van Eyk et Gossner.

Plusieurs de ces travaux s'occupent directement ou indirectement des cristaux mixtes, mais il m'a semblé qu'il restait encore quelque chose à faire dans cette direction. Le thallium étant un métal fort original, il ne serait peut-être pas sans intérêt d'étudier plus amplement ses relations avec le potassium. J'espérais pouvoir tirer d'une telle recherche quelques conclusions, propres à établir avec plus de précision les caractères de l'isomorphisme.

J'ai donc préparé quelques sels thalleux, pour la plupart par double décomposition entre les sels de baryte et le sulfate thalleux. Je les ai mélangés en proportions différentes aux sels de potassium correspondants, et j'ai analysé les cristaux mixtes, provenant de solutions faites avec ces mélanges. Pendant la cristallisation la température a varié entre 10° et 15° (pour chaque série considérée séparément les variations étaient encore plus petites); il ne me semblait pas nécessaire de la maintenir tout-à-fait constante, parce que l'influence de la température sur la composition des cristaux mixtes ne s'est pas montrée grande — au moins dans les cas connus jusqu'à présent. Les analyses se réduisirent pour la plupart à un dosage du thallium à l'état d'iodure dans les sels bien exprimés et desséchés à 100° (pour les hydrosulfates à 135°). Il n'y eut que le perchlorate qui présenta quelques difficultés, à cause de la faible solubilité du perchlorate de potassium. Lorsqu'il était nécessaire d'analyser les solutions, je les ai évaporées et j'ai dosé le thallium dans le résidu pesé; à la seule exception des solutions très acides des hydrosulfates, car il est difficile, pour ne pas dire impossible, de chasser complètement et sans pertes l'acide sulfurique libre de ces mélanges. J'ai donc précipité le thallium par

le sulfure d'ammonium [1]), et puis pesé le potassium, alors en présence de substances volatiles seulement, à l'état de sulfate.

Dans le présent mémoire je traiterai successivement:

1°. Les sulfates, les hydrosulfates, les hyposulfates et les sulfures.

2°. Les perchlorates, les chlorates et les chlorures.

3°. Les azotates.

---

1. *Les sulfates, les hydrosulfates, les hyposulfates et les sulfures.*

Sulfates.

L'isomorphisme des deux sulfates semble bien établi. L'un et l'autre ont la forme d'un prisme orthorhombique, mais pseudohexagonal, par l'angle du prisme d'environ 120°, et par le développement de la face 010. Mais les propriétés optiques n'en sont pas les mêmes, car:

	Plan des axes.	Bissectrice aiguë.
K_2SO_4	100	⊥ 001
Tl_2SO_4	010	⊥ 100

Les cristaux observés à travers 010, ce qui est le cas pour la plupart d'entre eux, montrent donc l'image des axes chez le K_2SO_4 seulement.

J'en ai préparé des cristaux mixtes, qui avaient l'air de former une série non-interrompue, et dont la composition comparée à celle de la solution, est représentée dans le tableau suivant et dans le diagramme fig. 1:

---

[1]) Il convient de doser le thallium dans une autre portion; selon M. Willm le sulfure s'oxyde rapidement à l'air.

Teneur en mol. Tl_2SO_4 pour cent mol. de $(Tl, K)_2SO_4$.

N°.	Solution.	Cristaux.
1.	2.54	2.46
2.	6.3	10.5
3.	11.4	28.9
4.	18.3	67.2
5.	34.6	88.3
6.	60	93.6

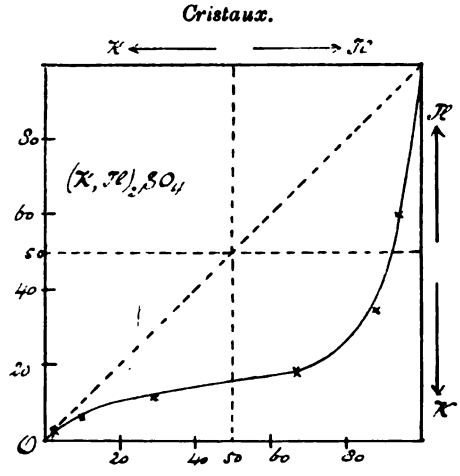


Fig. 1.

Les n°. 1 et 2 ont beaucoup de ressemblance avec le sulfate de potassium, les n°. 4, 5 et 6 avec le sulfate de thallium pur, quoique les n°. 4 en diffèrent au premier abord considérablement. Ils étaient plus petits et plus courts que les longues aiguilles du Tl_2SO_4, tellement courts que plusieurs d'entre eux ressemblaient à des tables hexagonales. Mais les plus irréguliers sont ceux du n°. 3, qui sont très petits, pleins d'inclusions et se présentent sous le microscope comme des baguettes un peu rétréciés au milieu.

J'en ai donné la description un peu détaillée, parce qu'ils me semblent confirmer une observation que j'ai faite déjà dans d'autres cas analogues, savoir que la partie à peu près horizontale de l'isotherme des proportions[1]), où la composition des cristaux varie bien plus rapidement que celle de la solution coëxistante, correspond aux cristaux mixtes mal développés, petits, irréguliers, formant la transition entre ceux qui se rattachent aux sels purs. De tels cas ont peut-être donné naissance à l'idée de séries à lacune[2]).

[1]) Voir pour ce terme Zeitschr. f. physik. Ch. 17, 643 (1895).
[2]) Comp. ibid. 43, 629 (1903).

Hydrosulfate $(K.Tl)_3 H(SO_4)_2$.

Le sel thalleux se compose de plaques trigonales, celui de potassium de cristaux clinorhombiques, pseudohexagonaux [1]). Ils ont été l'objet d'une étude intéressante de M. Gossner, sur laquelle j'espère revenir bientôt. Les cristaux mixtes forment deux séries, se terminant dans les deux sels purs, qui sont par conséquent isodimorphes. Je n'ai pu trouver le lien qui les unit, c. à d. la solution en équilibre avec les deux formes simultanément, parce que toutes les expériences dans cette direction se terminaient par l'apparition d'un des composés plus acides, p. ex. $(K.Tl)_5 H_3 (SO_4)_4$ [1]).

J'ai analysé les mélanges suivants:

	Teneur en mol. Tl p. cent.		Acide sulfurique „libre".	
	Solution.	Cristaux.	Trouvé.	Calculé.
$O_4)_2$	6	2.13	15.6 %	15.3 %
	11	3.32	15.4 %	14.8 %
$SO_4)_2$	34 6	57.4		
	58	70.9		
$SO_4)_4$	11	3.34	24.2 %	24.5 %

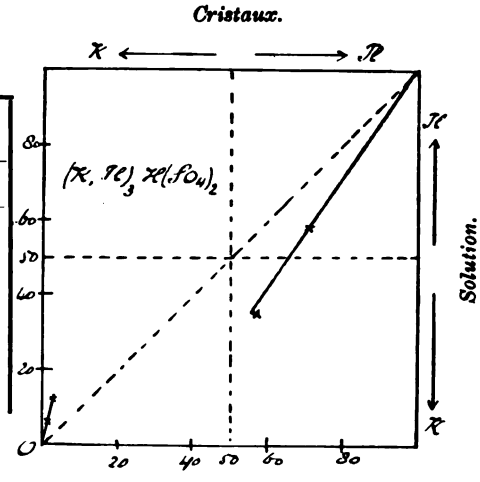


Fig. 2.

Hydrosulfate $(K, Tl) HSO_4$.

Les cristaux du $K HSO_4$, et la modification ordinaire du $TlHSO_4$ (qui est probablement dimorphe [2]) quoiqu'ils aient tous les deux la forme d'une table rhomboïdale, diffèrent pourtant dans des caractères importants. On trouvera plus loin une énumération des propriétés qui permettent de les distinguer sous le microscope.

---

[1]) Comp. ce Recueil **21**, 87 et 399, (1902).

[2]) Comp. ce Recueil **21**, 87 (1902).

Les cristaux mixtes, même ceux qui se séparent d'une solution contenant beaucoup de l'autre sel, n'en contiennent que très peu; de sorte que surgissait la question, si les petites quantités trouvées ne devaient pas être attribuées à la présence d'inclusions. Je me suis convaincu qu'il n'en est pas ainsi, selon la méthode microchimique usitée par Retgers; c. à d. j'ai nettoyé dans de l'acide sulfurique dilué un fragment de cristal de forme sel de potassium, bien exempt d'inclusions, et je l'ai introduit ensuite dans une solution d'iodure de potassium. Vu sous le microscope, le fragment s'entoura immédiatement d'une couche d'iodure de thallium jaune et insoluble.

J'ai trouvé pour la composition des cristaux mixtes:

Forme.	Teneur en mol: Tl pour cent.	
	Solution.	Cristaux.
$KHSO_4$	6	0.5
»	34	1.6
»	63	3.6
$TlHSO_4$	93.2	98.3

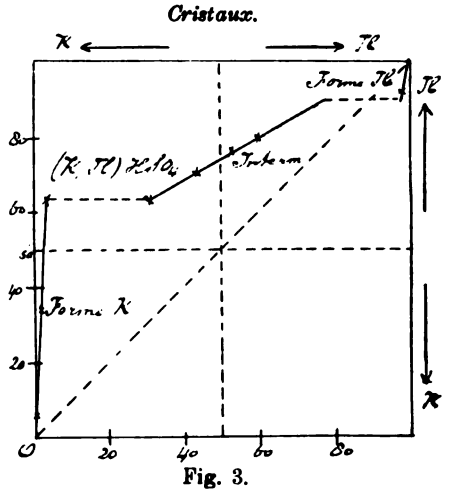


Fig. 3.

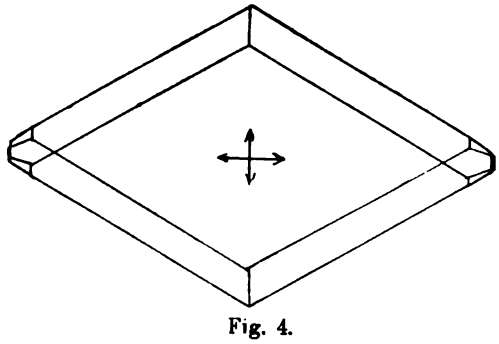


Fig. 4.

Des solutions d'environ 60-90 mol. de $TlHSO_4$ (pour cent de (K, Tl) HSO_4) une autre forme se sépara, savoir des cristaux biaxes, pseudohexagonaux (voir la figure 4). Vus sous le microscope, les trois espèces de (Tl, K) HSO_4 se distinguent dans les propriétés suivantes.

	Angle plan du contour rhomboïde.	Extinction.	Image des axes.
K HSO_4	98°33′	suivant les diagonales	pas visible
Tl HSO_4	92°8 ± 0°2	un peu de lumière. dans chaque position	un des axes au centre du champ visuel
intermédiaire	± 120°	suivant les diagonales	un des axes à la périphérie.

Les nouveaux cristaux ne sont pas toujours aussi minces et aussi simples que ceux de la fig. 4 (teneur ± 30 mol. pour cent). Au fur et à mesure qu'ils s'enrichissent en thallium, leurs petites faces terminales semblent se développer aux frais de la grande face pinacoïdale; ce qui, joint à la formation d'autres faces, les rend plus épais et par conséquent plus grenus. C'est apparemment la même forme que celle du sulfate intermédiaire, monosymétrique $((AzH_4), K)\ HSO_4$ décrite par M. Gossner [1]). Il m'a été assez difficile d'obtenir des analyses concordantes de ces cristaux; ce qui doit être attribué, d'une part à la difficulté de les obtenir bien développés, car il faut pour cela satisfaire à deux conditions contradictoires, savoir une solution suffisamment diluée et une concentration assez grande de l'acide sulfurique (environ 2—3 fois le poids des sulfates neutres) et d'autre part à l'influence de la teneur en acide sur leur composition. Voici quelques-uns de ces analyses:

Solution.	Cristaux.
64.1	29.8
70.7	44.2
75.7	52.7
80	59.6

L'hydrosulfate (K, Tl) HSO_4 paraît donc trimorphe, à trois formes asses voisines.

Hyposulfate $(K, Tl)_2S_2O_6$.

Les sels mixtes des deux hyposulfates ont été déjà étudiés par M. Fock [2]) en 1882. Outre les deux séries qui

[1]) Zeitschr. f. Krist. 39, 381 (1904).
[2]) l. c.

s'attachent aux sels purs, M. Fock en a trouvé une troisième intermédiaire, composée de cristaux en losanges orthorhombiques, pseudohexagonaux. Il y a pourtant quelque contradiction dans les résultats de ce savant; j'ai donc répété et complété ses expériences, et j'ai trouvé:

	Teneur en mol. Tl pour cent.	
	Solution.	Cristaux.
Forme $K_2S_2O_6$ (trigonale)	40	6,4
	52,1	9,3
	60	9,8
Forme $Tl_2S_2O_6$ (monosymétrique)	52,1	30,7
	62,2	51,3
	67,9	58,7
	68,7	62,7
	80	89,3
Forme intermédiaire (en losanges orthorhombiques, pseudo-hexagonaux).	60	59,6
	63,6	62,3
	68,7	66,1

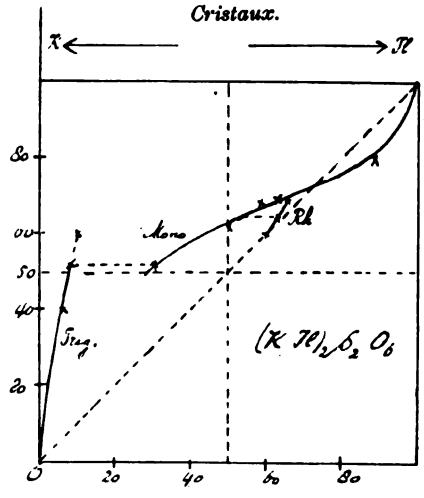


Fig. 5.

Tous les cristaux mixtes sont bien développés, quoique les aiguilles de la forme $Tl_2S_2O_6$, lorsqu'elles contiennent beaucoup de potassium, soient un peu plus menues que celles du sel pur. Mais la singularité de ces mélanges est dans le fait que la série-forme $Tl_2S_2O_6$ — est soudainement interrompue par l'apparition des cristaux en losanges, au moment où tous les deux ont environ la même composition que la solution avec laquelle ils coexistent. Il me semble, contrairement à l'opinion de M. Fock, que le domaine de stabilité des losanges s'accroît avec la température. A 14° ils subsistaient, même après l'introduction d'un cristal de la forme $Tl_2S_2O_6$, dans les solutions d'environ 62.5—65 molécules de Tl pour cent. Ces valeurs ne sont pourtant qu'approximatives, car on sait [1]) que ces limites

[1]) Comp. Zeitschr. f. physik. Ch. 34, 115 (1900).

varient en général rapidement avec la température, et qu'il est difficile de les déterminer exactement. Les deux autres espèces de cristaux, ceux de la forme des sels purs, coexistent avec une solution d'environ 52 mol. de Tl pour cent. (on les a mis en italiques dans le tableau). Ces observations sont pour la plupart en assez bon accord avec celles de M. Fock; il n'y a que le fait de la continuation des cristaux monosymetriques à l'autre côté des intermédiaires, qu'il n'a pas réussi à éclaircir, de sorte qu'il veut attribuer les complications trouvées, à l'influence de la température.

M. Fock prétend en outre avoir analysé des cristaux trigonaux d'environ 50 mol. de Tl, ce qui me semble bien peu probable. Mais M. Wyrouboff [1]) en a tiré plus tard (en 1886) des arguments pour conclure à une continuité entre les cristaux trigonaux et pseudo-hexagonaux; M. Fock s'y est opposé, et les chiffres indiqués ci-dessus concourent à démontrer l'invraisemblance de cette idée.

Sulfures.

Comme le thallium appartient au groupe analytique du fer, c. à d. qu'il donne un sulfure noir, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides dilués, et comme en outre ce sulfure ne se dissout nullement dans les sulfures alcalins, il ne saurait être question d'isomorphisme entre le Tl_2S et les sulfures alcalins.

---

2. *Les perchlorates, les chlorates et les chlorures.*

Perchlorates.

Le perchlorate de thallium a été préparé et les cristaux en ont été mesurés par M. Roscoe [2]). Non seulement dans le système cristallin et dans la longueur des axes, mais aussi dans les propriétés optiques et dans le développement des faces, ce composé ressemble au perchlorate de potas-

[1]) l. c.

[2]) Journ. Ch. Soc. (2) 4, 504 (1866).

sium. Ce n'est que dans la solubilité qu'il y a une différence notable; à 15° le sel de thallium est dissous par environ dix parties, celui de potassium par 80 parties d'eau. Malgré cette dissemblance, j'ai obtenu une série non-interrompue de cristaux mixtes bien développés, ne présentant que la tendance à la simplification des formes, tendance dont il y a déjà plusieurs exemples.

J'ai trouvé:

Teneur en mol. de Tl pour cent.	
Solution.	Cristaux.
18.5	1.4
50.7	4.75
60	10.5
68.2	15.4
85.5	51.8
87	59.6
92.6	80

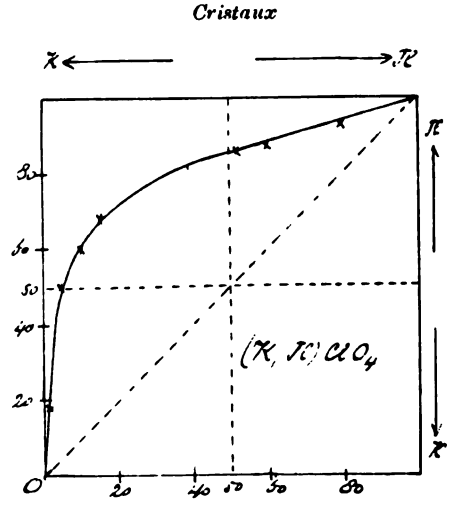


Fig. 6.

On verra dans le tableau que la solution contient partout beaucoup plus de thallium que les cristaux, et dans la figure que l'isotherme des proportions s'écarte considérablement de la ligne de composition égale (diagonale du carré). Il me semble que ces faits s'expliquent suffisamment par la différence des solubilités, qui cherchera à accumuler le sel de potassium moins soluble dans les cristaux, et cela d'autant plus que la solution en contient moins.

Chlorates.

M. Bakhuis Roozeboom a publié une étude très complète [1]) sur ce système, dans laquelle il a constaté qu'il y a deux séries de cristaux mixtes, savoir de:

[1]) l. c.

0—2.1 mol. de Tl pour cent dans la forme du $KClO_3$,
63.7—100 mol. de Tl pour cent dans la forme du $TlClO_3$.

M. Bakhuis Roozeboom les appelle isomorphes; je crois qu'il vaut mieux les regarder comme isodimorphes pour des raisons déjà expliquées autre part [1])

Malheureusement une comparaison directe des deux formes n'est guère possible, à cause de la petitesse des cristaux du $TlClO_3$, qui diffèrent en cela considérablement du chlorate de potassium. On peut constater seulement que le groupement des deux espèces de cristaux présente quelques analogies.

Chlorures.

Les sels haloïdes du thallium n'ont que très peu de propriétés en commun avec ceux du potassium. Selon M. Willm [2]) le fluorure thalleux cristallise en tables hexagonales, tandis que le K Fl est cubique. Selon M. Gossner [3]) le chlorure (et le bromure) cristallise en cubes, tandis que l'iodure est dimorphe. Au-dessus de 169° [4]) le Tl I est rouge, cubique; au-dessous de cette température jaune, probablement rhombique. Mais tous ces sels sont très peu solubles dans l'eau et peu enclins à former des cristaux mixtes avec les sels de potassium. En me basant sur une observation de M. Lehmann [5]), quant aux chlorures de thallium et d'ammonium, j'ai pourtant obtenu d'une solution dans l'acide chlorhydrique, des cristaux de chlorure de potassium contenant un peu de thallium, environ 2 mol. pour cent.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Ch. **43**, 629 (1903).

[2]) Ann. Chim. Phys. (4) **5**, 1 (1865)

[3]) Zeitschr. f. Krist. **38**, 110 (1903).

[4]) v. Eyk; Versl. Kon. Acad. Amst. **9**, 44 (1900). La précipitation de l'iodure d'une solution aqueuse semble conduire à un autre résultat. Le précipité formé à la température ordinaire est plutôt rouge que jaune, et se transforme par une élévation de la température dans la modification jaune pâle. Mais on observe les mêmes phénomènes dans une solution qu'on a chauffé préalablement. Il est donc probable que c'est toujours la modification instable qui se sépare au début, pour se transformer ensuite dans l'iodure stable.

[5]) Zeitschr. f. Krist **10**, 335 (1885).

3. *Les azotates.*

On regarde ordinairement le nitrate de thallium comme isomorphe avec le sel de potassium correspondant, quoiqu'on ait émis des doutes sur ce point [1]). J'ai déjà expliqué dans la publication citée pourquoi je préfère les considérer comme isodimorphes. MM. Fock et van Eyk [2]) en ont préparé des cristaux mixtes, mais il y a une différence notable entre les limites des cristaux stables, trouvées par ces deux savants. Pourtant M. van Eyk fait observer que, par une autre interprétation du diagramme de M. Fock on arrive à un résultat qui se rapproche du sien. J'ai répété ces expériences et j'ai trouvé à 18°:

pour les cristaux de la forme $KAzO_3$: 3.18, 3.31, soit **3.25**,
" " " " " " $TlAzO_3$: 90.8, 90.0 soit **90.4**,
molécules de Tl pour cent, tandis que M. van Eyk trouve
à 25° : 6 et 81
à 10° : 3.5 et 84 5.

J'ai analysé aussi la solution coexistante, qui se com posait à la même température (18°) de:

0.61 mol. $TlAzO_3$ et 5, 72 mol. $KAzO_3$ sur 100 mol. d'eau,
ou 9.63 mol. $TlAzO_3$ sur cent molécules du mélange sec.

---

4. *Conclusions.*

En somme, il n'y a que deux groupes de composés étudiés ici, dont l'isomorphisme direct semble bien établi, savoir les perchlorates et les sulfates. Il y en a trois ou quatre autres que je n'ai pas encore eu l'occasion d'examiner, et dont l'isomorphisme est probable: les azotures Az_3K, Az_3Tl (Curtius et Rissom) [3]), les tartrates et les racémates acides, et peut-être les quadroxalates (Lamy et Des Cloizeaux, Wyrouboff, comparez aussi le

---

[1]) Voir p. ex. Retgers; Ann. Ec. polytechn. Delft 5, 166 et 210 (1889).
[2]) l. c.
[3]) Journ. f. pract. Ch., N. F. 58, 261 (1898).

tableau cité de RAMMELSBERG); puis quelques sels doubles, comme les aluns, les sels de Seignette. L'isodimorphisme paraît exister dans plusieurs autres cas, mais ne se déduit généralement pas de la forme cristalline, de sorte qu'on ne saurait estimer le nombre de ces cas. Enfin quelques groupes de sels: les sulfures p. ex. sont sans rapport connu.

L'examen des trois catégories de composés dont le présent mémoire s'occupe, donne lieu aux conclusions suivantes:

1. Sur le terrain de l'isomorphisme il n'y a pas de connexion entre les sulfates et les hydrosulfates. En effet, les sulfates sont isomorphes, les hydrosulfates $3(K, Tl)_2 SO_4 . H_2SO_4$ (et peut-être aussi $5(K, Tl)_2 SO_4 . 3 H_2SO_4$) isodimorphes; et les sels plus acides $KHSO_4$ et $TlHSO_4$ probablement isotrimorphes, quoique deux de ces formes soient peu enclines à la mixtion [1]).

De même, on ne découvre aucun lien entre les propriétés relatives des sels neutres, et celles des sels acides dans d'autres cas analogues, cités principalement dans le mémoire de MM. LAMY et DES CLOIZEAUX. La règle semble donc générale, au moins pour les composés du thallium et du potassium.

2. L'analogie de forme, et la propriété de former des cristaux mixtes, s'accroissent avec le degré d'oxydation, toutes choses étant d'ailleurs égales. Des sulfures aux sulfates, des chlorures aux perchlorates, cette propriété se développe de l'incompatibilité jusqu'à l'isomorphisme pur et simple. Elle semble en outre exister à un plus haut degré chez les composés du chlore que chez ceux du soufre. Dans un prochain mémoire j'espère pouvoir présenter encore une autre conclusion.

La Haye, Décembre 1904.

---

[1]) Selon M. GOSSNER (Zeitschr. f. Krist. 39, 381 (1904)) les sulfates de potassium et d'ammonium se comportent de la même manière; $KHSO_4$ et $(Az H_4)HSO_4$ sont aussi isotrimorphes.

Sur la recherche de l'iodoforme

PAR *M.* W. STORTENBEKER.

Au mois d'Octobre dernier M. le Dr. Attema et moi nous fûmes chargés de démontrer la présence de l'iodoforme — si cela était possible — dans des parties de cadavre, provenant d'une personne qu'on soupçonna avoir été empoisonnée par cette substance. Hâtons-nous de dire que nous n'en avons pas trouvé, car il semble que l'iodoforme est bientôt transformé par l'économie animale — en iodate probablement — et ensuite éliminé. Mais ce travail nous fit recueillir quelques données sur la méthode de recherche, qui est loin d'être bien élaborée. On en trouvera donc un aperçu ici.

Les traités de chimie légale prescrivent de séparer l'iodoforme des corps organiques par la distillation; mais ils ne sont pas d'accord sur le détail, p. ex. sur la réaction, soit acide ou alcaline, que le liquide à distiller doit présenter, et ils se taisent sur le traitement ultérieur du distillat. A cet égard il n'y a guère qu'une publication de M. Lustgarten [1]). Ce savant conseille de soumettre à la distillation une solution alcaline; il sépare l'iodoforme du distillat en épuisant celui-ci par l'éther, et démontre ensuite la présence de l'iodoforme dans le résidu de la solution éthérée par une réaction qu'il a découverte. Elle consiste en ce que l'iodoforme, chauffé avec le phénylate de sodium, colore celui-ci en rouge.

Tout en suivant dans les points essentiels la manière d'opérer de M. Lustgarten, nous avons obtenu de meilleurs

---

[1]) Ber. d. Wiener Acad. (Math. Naturw. Cl. I.) T. 85 (2), 979 (1882); Fres. Z. 22, 97 et 467.

résultats en acidulant légèrement les mélanges avec lesquels nous avons expérimenté, et qui se composaient de 30—40 grammes de chair putréfiée et d'une quantité variable d'iodoforme, divisés dans de l'eau. Nous avons même autant que possible évité les milieux alcalins, parce que l'iodoforme semble en général plus sensible aux alcalis qu'aux acides. Ce corps possède en outre une tendance assez marquée à la décomposition par la lumière; c'est pourquoi nous avons tâché d'abréger les opérations.

Quant à la réaction proposée par M. LUSTGARTEN, elle est assez sensible, mais elle a le désavantage de s'appliquer aussi au chloroforme et au bromoforme [1]); en un mot elle a tous les désavantages des réactions de couleur. L'iodoforme est en outre un corps doué de propriétés fort caractéristiques, tant par l'odeur, que par la couleur et la forme cristalline (hexagonale). Nous avons donc cherché une méthode qui permît de l'obtenir comme tel. Des propriétés citées l'odeur serait la plus propre à découvrir de très petites quantités, — selon M. BERTHELOT [2]) l'odeur est encore perceptible pour une quantité de 10^{-8} milligrammes — mais dans le cas qui nous occupe cette odeur est dissimulée par celle d'autres substances, notamment des acides gras. Selon M. LUSTGARTEN ces substances entravent aussi la cristallisation de l'iodoforme. En effet, ce corps semble se dissoudre dans les matières grasses, et alors il cristallise fort mal; mais nous avons réussi à y remédier en choisissant un dissolvant convenable, savoir l'acide acétique glacial. L'acide acétique a sur les autres dissolvants l'avantage,

1°. de donner par la voie microchimique des cristaux bien développés,

2°. de ne dissoudre que fort peu de matières grasses.

---

[1]) LAMBERT; Fres. Z. 32, 235 (1893).

[2]) Ann. Chim. Phys. (7) 22, 460 (1901).

Les deux exemples suivants serviront à élucider notre méthode d'opérer.

Un mélange contenant vingt milligrammes d'iodoforme fut distillé à la vapeur. L'iodoforme, accompagné de flocons d'acides gras, passa principalement dans les premières parties du distillat; de sorte qu'après en avoir recueilli environ 300 c.c., l'opération fut terminée. Quelques gouttes d'alcali suffisent à dissoudre l'acide gras. Après quelque repos on décanta le liquide du précipité jaune, dont une partie fut portée sous le microscope à l'aide d'une baguette de verre. Alors on reconnut facilement l'iodoforme, qui se présentait sous forme d'étoiles, ressemblant aux cristaux bien connus de la neige. Une recristallisation dans l'acide acétique les transforma en plaques hexagonales.

Un mélange contenant trois milligrammes d'iodoforme fut distillé de la même manière. On épuisa le distillat, dans lequel l'iodoforme n'était pas visible, deux fois par l'éther; et l'on fit évaporer la solution éthérée à la température ordinaire et à l'abri de la lumière. Les parties extérieures du résidu étaient alors légèrement colorés en jaune, tandis qu'au fond du vase se trouvaient quelques gouttes d'eau. On enleva cette eau avec du papier buvard, et on rassembla un peu de la partie jaune du résidu à l'aide d'une spatule en platine. Après l'avoir introduit dans une goutte d'acide acétique, préalablement chauffée, qui se trouvait dans un porte-objet muni d'une concavité, on porta celui-ci sous le microscope; et l'on obtient par l'évaporation d'une partie de l'acide, aux bords de la goutte, des cristaux d'iodoforme bien développés.

la Haye; Décembre 1904.

Sur l'acide sulfo-isobutyrique et quelques-uns de ses dérivés [1])

PAR M. J. MOLL VAN CHARANTE.

Introduction.

1. Quoique les acides bibasiques en général appartiennent à une série de substances connues depuis longtemps, leurs propriétés ne sont guère étudiées d'une manière satisfaisante, et les documents que l'on possède sur leurs dérivés sont encore fort incomplets.

Parmi les acides bibasiques, on rencontre les acides monosulfomonocarboxyliques dans lesquels les deux radicaux acides sont différents, indépendamment de leur position relative et des groupements qui les entourent. Nous sommes ici en présence d'un groupement sulfonique inorganique d'un côté, d'autre part d'un groupement carboxylique organique, et les propriétés de ces groupements peuvent se modifier d'après leur position relative. Enfin les autres groupements de la molécule peuvent à leur tour exercer leur influence et modifier encore les propriétés.

On a fait de nombreuses recherches sur les acides aromatiques sulfonés; par contre on ne connaît que peu de chose des acides correspondants de la série aliphatique. Et cependant les acides aliphatiques sulfonés se prêtent mieux à l'étude de la double fonction acide, parce que cette double fonction est en général beaucoup

---

[1]) Dissertation académique, Leiden 1904. Ce travail renferme un aperçu complet de la littérature des acides monosulfomonocarboxyliques aliphatiques.

moins influencée par la structure relativement simple de la molécule aliphatique, que par les groupements aromatiques beaucoup plus compliqués.

Quand on jette un coup d'oeil sur la littérature des acides monocarboxyliques monosulfoniques aliphatiques, on constate que leur étude n'est qu'ébauchée. De l'acide acétique sulfoné, par exemple, qui est connu depuis longtemps et qui a été le plus étudié, on ne connaît que quelques sels et un seul éther neutre, tandis qu'on ne connaît rien de ses chlorures, de ses anhydrides, de ses amides, etc ; et cependant cet acide et d'autres acides du même genre, dans lesquels le groupement sulfonique se trouve dans la position α par rapport au carboxyle, se prêtent à une étude du plus haut intérêt; la position relative des deux groupements acides est ici en effet plus rapprochée que dans le cas des corps aromatiques, puisque ces groupements se trouvent fixés au même atome de carbone. La préparation du chlorure dont l'obtention est si importante au point de vue de la synthèse d'autres dérivés, semble être entourée ici des mêmes difficultés que la préparation du chlorure de l'acide malonique, en raison de la mobilité des atomes d'hydrogène du groupement méthylénique auquel les deux radicaux acides sont reliés. Comme dans le cas de l'acide malonique, on peut contourner la difficulté en remplaçant les deux atomes d'hydrogène par des groupements méthyles; la question revient, dans ce cas, à étudier l'acide isobutyrique α sulfoné, en lieu et place de l'acide sulfonacétique.

2. L'histoire de l'acide sulfo-isobutyrique est encore à faire en grande partie. Andreasch [1]) l'a préparé en traitant l'acide isobutyrique par l'acide chlorosulfonique, et par oxydation de l'anhydride imidocarbaminthio-isobutyrique au moyen de chlorate de baryum et d'acide chlorhydrique. Par l'action du sulfite d'ammonium sur l'acide α-bromo-iso-

---

[1]) Monatsh., 8, p. 413.

butyrique, il se forme un produit différent. L'acide libre n'a pas été isolé. ANDREASCH en a obtenu le sel de baryum qui contient 4 molécules d'eau de cristallisation, et qui perd au-dessous de 200°, $3^1/_2$ molécules, et seulement à 250°, la dernière $^1/_2$ molécule d'eau. Dans la détermination de la solubilité, cet auteur a trouvé, qu'une partie de sel anhydre se dissout à 16° dans 22.3 parties d'eau. Ce sel est insoluble dans l'alcool, ce qui permet la précipitation du sel de baryum de sa solution aqueuse. Le sel se sépare dans ce cas en aiguilles à aspect soyeux, rappelant la caféine. ANDREASCH a aussi préparé un sel de sodium, qui desséché à l'air contient une demi molécule d'eau laquelle est éliminée à 200°.

3. On obtient les acides monosulfomonocarboxyliques de la série aliphatique par l'une des méthodes suivantes:

1°. Sulfonation directe par l'acide sulfurique fumant. En général le résultat n'est pas favorable, car il se produit une oxydation partielle qui diminue le rendement. Il se produit des acides α-sulfoniques.

2°. Double décomposition des acides gras halogénés avec des sulfites neutres. Le rendement est bon en général, et le groupement sulfonique se met d'ordinaire à la place de l'atome d'halogène.

3°. Addition de sulfites acides aux acides gras non saturés. Certains auteurs ont obtenu ainsi des α-composés, d'autres par contre des β-dérivés.

4°. Oxydation de combinaisons qui contiennent du soufre.

5°. Transformation des anhydrides des acides gras au moyen d'acide sulfurique, des chlorures d'acides gras au moyen d'acide sulfurique ou de sulfate d'argent, ou action de l'acide chlorosulfonique sur les acides gras.

Partie expérimentale.

Préparation de l'acide sulfo-isobutyrique: J'ai d'abord fait agir l'acide chlorosulfonique sur l'acide isobutyrique ce qui donna un rendement de 10 % de la

théorie. J'ai ensuite essayé de faire agir l'anhydride sulfurique sur l'acide isobutyrique, ce qui m'a donné un rendement encore plus faible, soit 8 % de la théorie.

En faisant agir le sulfite d'ammonium sur l'acide α-bromo-isobutyrique, j'ai obtenu un produit qui n'était pas identique à celui que m'ont donné les autres méthodes ou qui ne renfermait qu'une très petite quantité du produit à préparer, ce qui confirme complètement les indications D'ANDREASCH.

Comme tous ces procédés ne semblaient guère encourageants pour préparer le produit qui devait servir de point de départ, j'ai eu recours à la méthode de FRANCHIMONT [1]):

J'ai fait agir sur de l'anhydride isobutyrique, soigneusement redistillé, bouillant à 179—184°, de l'acide sulfurique concentré, dans des proportions telles que sur deux molécules d'anhydride isobutyrique il y avait un peu moins d'une molécule d'acide sulfurique concentré. J'ai ensuite chauffé au bain-marie, jusqu'à ce qu'une prise d'essai diluée avec de l'eau, ne donnât plus la réaction de l'acide sulfurique; il faut en général une demi-heure pour arriver à ce résultat. Souvent le produit de la réaction est faiblement coloré en jaune, parfois aussi complètement noir. Cette coloration d'ailleurs n'a pas une influence très défavorable sur le rendement; mais alors il faut nécessairement faire une cristallisation supplémentaire pour purifier.

Le produit de la réaction est versé dans l'eau, ce qui amène une légère augmentation de température. Cette dissolution exhale une forte odeur d'acide isobutyrique; on la traite ensuite par distillation dans un courant de vapeur d'eau, jusqu'à ce que le distillat ne présente plus qu'une réaction acide très-faible. Si l'on continue à distiller trop longtemps, on retrouve dans la solution, qui reste dans le ballon, de l'acide sulfurique libre, ce qui indique vraisemblablement une faible décomposition de l'acide sulfo-isobutyrique formé. Le résidu est ensuite fortement dilué avec

---

[1]) Voir: Verslagen Meded. Kon. Akad. v. Wetensch. 1881, Ce Rec. VII. p. 25.

de l'eau, neutralisé avec du carbonate de baryum délayé dans l'eau, filtré et évaporé au bain-marie. Par simple évaporation il cristallise déjà du sulfo-isobutyrate de baryum sous forme de belles petites aiguilles incolores. Le rendement est d'environ 80 % de la théorie, si l'on admet que sur deux molécules d'anhydride isobutyrique n'agit qu'une seule molécule d'acide sulfurique, et qu'il ne se produit ainsi qu'une seule molécule d'acide sulfonique.

Afin de m'assurer si cette proportion est bien celle qui est conforme à la réalité, j'ai ajouté à 250 gr. d'acide sulfurique 100 gr. d'anhydride isobutyrique, en introduisant l'anhydride par petites quantités et en secouant après chaque addition. Le liquide s'échauffe et se colore en rouge brun. J'ai ensuite chauffé pendant 1 ½ heure au bain-marie, tandis que le ballon à réaction était fermé par un petit tube à chlorure de calcium. Le produit de la réaction est ensuite versé dans de l'eau, à laquelle il communique une odeur d'acide isobutyrique; ensuite la plus grande quantité de l'acide sulfurique a été éliminée par du carbonate de baryum, et puis l'acide isobutyrique est chassé par distillation dans un courant de vapeur d'eau. Le résidu est ensuite neutralisé par du carbonate de baryum et séparé par filtration du sulfate de baryum précipité. Le filtrat, qui doit renfermer du sulfo-isobutyrate de baryum, ne donne pas même la réaction des sels de baryum, ce qui montre qu'il ne s'est pas formé d'acide sulfonique. Il faut par conséquent admettre que la réaction s'accomplit suivant une toute autre direction.

Afin d'établir si éventuellement l'excès d'acide sulfurique décompose l'acide sulfonique au fur et à mesure de sa formation, j'ai fait l'essai suivant:

10 gr. du sel de baryum de l'acide sulfo-isobutyrique sont introduits dans 40 gr. d'acide sulfurique concentré, et chauffés pendant environ une heure et quart au bain-marie. On verse ensuite dans de l'eau; on ne perçoit pas la moindre odeur d'acide isobutyrique ce qui prouve que

l'acide sulfonique n'est pas décomposé par l'acide sulfurique concentré.

Comme dernier mode de préparation, j'ai fait agir de l'acide sulfurique sur le chlorure d'isobutyryle. Si l'on met en contact une molécule d'acide sulfurique concentré et deux molécules de chlorure d'isobutyryle, on constate la production d'un fort dégagement d'acide chlorhydrique. La réaction ne s'achève qu'après un traitement de chauffage au bain-marie pendant plusieurs jours. Le dégagement d'acide chlorhydrique cesse alors et une prise d'essai diluée dans l'eau ne donne plus la réaction de l'acide sulfurique. Le produit de la réaction est une masse noire très épaisse, que l'on verse dans de l'eau, ce qui produit un faible dégagement de chaleur et dégage l'odeur de l'acide isobutyrique. On distille dans un courant de vapeur d'eau; le résidu est neutralisé avec du carbonate de baryum, et enfin évaporé au bain-marie. Le sel de baryum de l'acide sulfo-isobutyrique cristallise alors et la quantité obtenue s'en élève à 23 gr. de produit brut, quand on est parti de 25 gr.

Si on laisse agir le chlorure d'isobutyryle sur l'acide sulfurique en quantités équimoléculaires, on constate que le rendement est beaucoup plus faible, et le produit est bien moins pur.

Acide sulfo-isobutyrique: On l'obtient d'abord en traitant le sel de baryum dissous dans l'eau par de l'acide sulfurique, ou bien en saturant la solution par l'acide chlorhydrique, ce qui précipite quantitativement le chlorure de baryum. La solution de l'acide dans l'eau est séparée du sulfate ou du chlorure de baryum par filtration, et ensuite évaporée dans le vide sur de l'acide sulfurique ou sur de l'anhydride phosphorique et des batons de potasse. L'acide pur cristallise et s'obtient ainsi presqu'incolore.

On peut aussi le préparer en traitant son chlorure par l'eau. Si l'on secoue le dichlorure avec une goutte d'eau et que l'on laisse reposer l'émulsion obtenue pendant un ou deux jours, on observe que sur la paroi interne du

flacon s'est déposée une croûte cristalline, tandis que le liquide est redevenu limpide. Dans une atmosphère suffisamment humide il suffit de laisser débouchée, exposée à l'air, la fiole où se trouve le chlorure pour opérer la transformation complète en acide. Ce produit se présente sous la forme de concrétions incolores, que l'on doit, pour les dessécher, introduire rapidement sous l'exsiccateur sur une plaque poreuse, car elles sont très hygroscopiques et se fluidifient très rapidement à l'air.

L'acide cristallise avec deux molécules d'eau, dont l'une est éliminée dans le vide sur le pentoxyde de phosphore; le produit devient laiteux à la suite de ce départ d'une molécule d'eau.

Dosage de l'eau de cristallisation:

0.2970 gr. de substance desséchée à poids constant perdent 0.0317 gr., soit 10.67 %.

0.2728 gr. de substance desséchée à poids constant perdent 0.0281 gr., soit 10.30 %.

Calculé pour $C_4H_8O_5S + 2\,H_2O$ perdant une molécule d'eau: 8.82 %.

La grande hygroscopicité de la substance à étudier ne permet pas d'obtenir une plus grande précision.

L'acide contenant une molécule d'eau fond à 67°.5—68°.5.

Le dosage volumétrique de l'acide contenant encore une molécule d'eau de cristallisation donne les chiffres suivants:

0.2552 gr. dissous dans l'eau exigent pour la neutralisation 49.05 c.c. d'une solution de potasse contenant 0.055779 molécule m.gr. par c.c.

Calculé pour $C_4H_8O_5S = 54.46$ c.c.

$C_4H_8O_5S + 1\,H_2O : 49.17$ c.c.

Dosage du soufre:

Le liquide neutralisé du dosage précédent est évaporé, et le dosage du soufre effectué sur le résidu solide, fondu avec de la soude et du salpêtre:

Acide sulfonique: 0.2552 gr.

$BaSO_4$ trouvé = 0.3209 gr., soit 17.24 % de soufre.

Calculé pour $C_4H_8O_5S + 1\,H_2O$: S = 17.20 %.

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

Acide sulfonique: 0.2447 gr.
CO_2 trouvé = 0.2342 gr., soit 26.10 % de carbone.
H_2O trouvé = 0.1191 gr., soit 5.41 % d'hydrogène.
Calculé pour $C_4H_8O_5S + 1\,H_2O$: C = 25.81 %, H = 5.38 %.

Sels. L'acide sulfo-isobutyrique est toujours séparé sous forme de sel de baryum. Ce sel cristallise, en évaporant au bain-marie sa solution aqueuse, sous la forme de jolis prismes durs, qui ont jusque 8 et 9 millim. de longueur. Si au contraire on précipite le sel au moyen d'alcool de sa solution aqueuse, on obtient une masse cristalline de fines aiguilles remplissant tout le liquide. Sous les deux formes le sel contient 3 molécules d'eau, qui disparaissent toutes les trois en dessous de 100°, à la condition de maintenir le sel à cette température pendant plusieurs jours dans un tube exsiccateur de Liebig, et d'y faire passer un courant d'air sec.

Dosage du baryum dans le sel desséché à l'air, par traitement à l'acide sulfurique:

Sel de baryum: 0.2906 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.1898 gr., soit 38.45 % de Ba.
Calculé pour $C_4H_6O_5SBa + 3\,H_2O$: Ba = 38.44 %.

Dosage de l'eau:

Sel de baryum desséché à l'air: 5.9545 gr.
Après dessiccation à 100° jusqu'à poids constant dans un petit tube de Liebig: 5.0623 gr.
Perte de poids: 0.8922 gr. ou 14.98 % d'eau.
Eau calculée pour $C_4H_6O_5SBa + 3\,H_2O$ = 15.11 %.

Détermination de la solubilité:

Cette détermination a été faite d'après la méthode de Pawlewski [1]), à 16°.

Poids de la solution saturée: 14.9780 gr.
Poids du sel anhydre: 0.4712 gr.
Poids de l'eau: 14.5068 gr.

Il en résulte qu'à 16° une partie du sel anhydre se dissout dans 30.8 parties d'eau.

---

[1]) Pawlewski. Ber. 32, p. 1040.

La détermination a aussi été faite pour une température de 100° C.
Poids de la solution saturée: 6.1206 gr.
Poids du sel anhydre: 0.8232 gr.
Poids de l'eau: 5.2974 gr.
à 100°, une partie de sel anhydre se dissout donc dans 6.4 parties d'eau.

ANDREASCH [1]) a toujours obtenu le sel de baryum avec 4 molécules d'eau, dont $3^1/_2$ molécules disparaissent à 200°, tandis que le sel ne devient totalement anhydre qu'à 250°. Il communique au sujet de la solubilité qu'à 16° une partie de sel anhydre se dissout dans 22.3 parties d'eau. Comme il n'indique pas comment il a effectué les dosages de l'eau, comme il se peut qu'il a chauffé le sel à l'air dans une capsule ouverte, et enfin comme il ne fait pas mention de la méthode suivie pour déterminer la solubilité, il n'est pas impossible que le sel de baryum obtenu par ANDREASCH et celui que j'ai préparé soient identiques.

Le sel de sodium a été préparé aux dépens du sel de baryum que l'on a traité par l'acide sulfurique, l'acide lui-même mis en liberté était alors neutralisé par du carbonate de sodium. Ce sel est très soluble dans l'eau; la solution possède une réaction faiblement alcaline au tournesol. Par évaporation de la solution aqueuse, il se produit de fines aiguilles cristallines, réunies en petits groupes concentriques. Le sel renferme une demi-molécule d'eau qui s'élimine à 100° dans un petit tube de LIEBIG dans lequel on fait passer un courant d'air sec.

Dosage du sodium par évaporation du sel desséché à l'air avec de l'acide sulfurique:

Sel de sodium: 0.2372 gr.
Na_2SO_4 trouvé: 0.1500 gr., soit 20.51 % de Na.
Calculé pour $C_4H_6O_5SNa_2 + {}^1/_2\,H_2O$: Na = 20.83 %.

Dosage de l'eau:

Sel de sodium desséché à l'air: 7,3439 gr.
Après dessiccation à 100° dans un tube de LIEBIG jusqu'à poids constant: 6,9249 gr.
Perte en eau: 0,4190 gr., soit 5,71%.
Eau calculée pour $C_4H_6O_5SNa_2 + {}^1/_2\,H_2O$: 4.08%.

---

[1]) ANDREASCH. Mon., 8, p. 412.

Les deux dosages effectués montrent que le sel n'était pas complètement desséché.

Le sel d'argent neutre a été obtenu en neutralisant l'acide libre au moyen de carbonate d'argent délayé dans l'eau. Il cristallise de sa solution aqueuse en beaux cristaux tabulaires durs; je l'ai obtenu aussi quelques fois en petites aiguilles ou écailles par refroidissement rapide.

Dosage de l'argent:

Sel d'argent: 0,3678 gr.
AgCl trouvé: 0,2755 gr., soit 56,38% de Ag.
Calculé pour $C_4H_6O_3SAg_2$: Ag = 56,52%.

Pour obtenir le sel d'argent acide j'ai dû ajouter plus d'une molécule d'acide libre au sel neutre, environ deux molécules, afin d'éviter au cours de l'évaporation la formation de sel d'argent neutre. Si la dissolution est évaporée jusqu'à forte concentration le sel d'argent acide se dépose sous la forme de grandes plaques incolores. On débarrasse le sel de l'acide sulfonique adhérant, en le comprimant entre des feuilles de papier à filtrer et en le lavant avec un peu d'alcool absolu, dans lequel l'acide sulfonique est très soluble et le sel acide d'argent presqu' insoluble. Contrairement à ce qu'on observe pour le sel neutre, le sel acide résiste très bien à la lumière.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Sel d'argent: 0,2526 gr.
CO_2 trouvé: 0,1596 gr., soit C = 17,23%
H_2O trouvé: 0,0599 gr., soit H = 2,63%
Calculé pour $C_4H_7O_5SAg$: C = 17,45%; H = 2,57%.

Dosage de l'argent d'après la méthode de Volhard:

J'ai dissous 0.4166 gr. de sel acide d'argent dans de l'eau et étendu la solution à 100 c.c.; 25 c.c. de la solution ont été à deux reprises titrés au moyen d'une solution de sulfocyanate de potassium dont un c c. correspondait à 1,0239 m. gr. d'argent.

J'ai employé 39.90 c.c. et 39.85 c.c. correspondant à 0.040854 gr. d'argent, soit Ag = 39.23%.

Calculé pour $C_4H_7O_5SAg$: Ag = 39,24%.

Le dosage de l'argent par l'acide chlorhydrique par voie humide sous forme de chlorure d'argent a donné des résultats trop faibles.

Ethers. Pour préparer les différents éthers de l'acide sulfo-isobutyrique, il faut tenir compte des recherches de Krafft et Roos [1]) qui ont trouvé que les éthers des acides sulfoniques se laissent saponifier par l'alcool, ce qui régenère l'acide sulfonique libre.

Pour obtenir l'éther méthylique neutre $(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} SO_2OCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix}$ j'ai d'abord essayé l'action du sel neutre d'argent sur l'iodure de méthyle. A cet effet j'ai mis en contact le sel d'argent finement pulvérisé avec environ 2 molécules d'iodure de méthyle en solution benzénique, et enfermé le mélange dans un tube scellé. J'ai chauffé au bain d'eau à 100° pendant un jour, en ayant soin de retirer le tube de temps en temps pour détacher, en secouant vivement, l'iodure d'argent formé. Le produit de la réaction a été dilué avec du benzène et séparé de l'iodure d'argent que l'on lave avec du benzène. J'ai ensuite distillé le benzène dans le vide, et enfin rectifié le résidu dans le vide de la pompe à mercure. Il restait dans le ballon un peu de substance solide; et seulement après une cinquième reprise de distillation il ne restait plus de résidu.

J'ai réuni ce résidu solide de plusieurs préparations; par analyse j'ai constaté que ce produit avait la composition des éthers acides. On peut le faire cristalliser du benzène; il fond à 89°. Je n'ai guère pu recueillir en tout qu'un peu moins d'un gramme.

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

Ether acide: 0,2073 gr.
CO_2 trouvé: 0,2534 gr., soit C = 33,34%.
H_2O trouvé: 0,1014 gr., soit H = 5,44%.
Calculé pour $C_5H_{10}O_5S$: C = 32,95%; H = 5,55%.

Le dosage a été effectué au moyen de chromate de plomb dans une grille à analyses ordinaire chauffée au gaz.

---

[1]) Krafft et Roos B.B. 26, p. 2823.

Le rendement en éther diméthylique est d'environ 80 % de la quantité théorique; cet éther est un liquide incolore, sirupeux, qui distille sous une pression de 1 à $^1/_2$ millim. à 82°—78° sans véritable ébullition; il présente une odeur caractéristique. Il se solidifie par refroidissement et fond alors à 4°, le thermomètre étant placé au milieu de la masse fondante.

J'ai adopté comme critérium de pureté, la constance du poids spécifique avant et après distillation.

Pour ces déterminations de densité, ainsi que pour celles que je signale plus loin, j'ai fait usage du picnomètre de Brühl [1]), en prenant la moyenne de 3 ou 5 déterminations faites à 20.0° C.

La densité a été rapportée à 4° et au vide au moyen de la formule:

$$d_4^{20} = \frac{m}{w}(Q-\lambda) + \lambda \text{ [2])}$$

dans laquelle m est le poids du corps, w celui de l'eau dans l'air à 20° (trouvé = 4.9361), Q la densité de l'eau à 20° (= 0,99827), et λ, la densité moyenne de l'air (= 0,00120).

Détermination de la densité:

1°. Poids du picnomètre avec l'éther diméthylique: 18,2965 gr.
Poids du picnomètre: 12,0728 gr.
Donc m = 6,2237 gr. et $d_4^{20} = 1,2584$.

2°. Après distillation.
Poids du picnomètre avec l'éther diméthylique: 18,2964 gr.
Poids du picnomètre: 12,0728 gr.
Donc m = 6,2236 et $d_4^{20} = 1,2584$.

Il résulte de ces déterminations que l'éther est pur.

J'ai fait avec cet éther des déterminations réfractométriques dans le réfractomètre de Pulfrich, à 20.0° avec la lumière du sodium.

---

[1]) Brühl. Ann., 203, p. 3.

[2]) Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik, 8e Aufl., p. 62.

Pouvoir réfringent:

Trouvé: $i = 47° 18'$
D'où $n = 1.44481$.

Il résulte de ce pouvoir réfringent et de la densité que la constante de réfraction (réfraction moléculaire), calculée selon la formule de EYKMAN [1]):

$$C = \frac{n^2 - 1}{n + 0.4} V M,$$

dans laquelle V est le volume spécifique, donc $= \frac{1}{d}$, lorsque d représente le poids spécifique, M est le poids moléculaire et n l'indice de réfraction,

$$C = 91.814.$$

J'ai enfin fait une détermination de poids moléculaire d'après la méthode de BLEIER et COHN [2]) en mesurant la tension qu'une quantité pesée de substance produit dans un espace dans lequel on a déterminé la pression exercée par une molécule m.gr. d'une substance connue. Cette dernière pression est la constante de l'appareil à une température déterminée. On fait le vide dans l'appareil pour autant qu'il est nécessaire de transformer en vapeur la substance à la température voulue. Dans mes essais j'ai dû vider l'appareil au moyen de la pompe à mercure. La pression exercée par la substance est lue sur un manomètre différentiel rempli de vaséline liquide. Le poids moléculaire se calcule au moyen de la formule:

$$M = C \frac{q}{p}$$

dans laquelle p est la pression, q le poids de la substance et C la constante de l'appareil. La constante pour l'eau (c. a. d. la constante trouvée quand l'appareil est chauffé

---

[1]) EYKMAN. Rec., 14, p. 197.
[2]) BLEIER et COHN. Mon., 20, p. 909.

avec la vapeur de l'eau bouillante) a été déterminée au moyen de l'oxalate d'éthyle et du valérate d'isoamyle. La moyenne de cinq déterminations a fourni une constante de 871.

Détermination du poids moléculaire:

1°. Ether diméthylique = 0.0065 gr.
Différence de pression observée = 26.5 mm.
D'où M = 214.
2°. Ether diméthylique = 0.0041 gr.
Différence de pression observée = 17 mm.
D'où M = 210.
Calculé pour $C_6H_{12}O_5S$: M = 196.

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

1°. Ether diméthylique: 0.2661 gr.
CO_2 trouvé: 0.3583 gr., d'où C = 36.72 %.
H_2O trouvé: 0.1461 gr., d'où H = 6.10 %.
2°. Ether diméthylique: 0.2609 gr.
CO_2 trouvé: 0.3501 gr., d'où C = 36.60 %.
H_2O trouvé: 0.1424 gr., d'où H = 6.06 %.
Calculé pour $C_6H_{12}O_5S$: C = 36.71 %; H = 6.18 %.

Ces combustions ont été exécutées au moyen de chromate de plomb dans une grille à analyses ordinaire chauffée au gaz.

Dosage du soufre:

1°. Ether diméthylique: 0.2676 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.3130 gr., d'où S = 16.04 %.
2°. Ether diméthylique: 0.3204 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.3732 gr., d'où S = 15.97 %.
Calculé pour $C_6H_{12}O_5S$: S = 16.32 %.

Ces dosages ont été effectués d'après la méthode de Carius, en présence de 2 gouttes de brome.

Propriétés de l'éther diméthylique. Il est intéressant de déterminer si comme dans les éthers sulfoniques aromatiques, l'éther est aussi saponifié par l'alcool. Dans ce but j'ai dissous 2 gr. d'éther diméthylique dans 25 c.c. d'alcool méthylique sec, et j'ai chauffé, dans un tube scellé, le mélange au bain-marie à 100° pendant $7^1/_2$ heures. A l'ouverture du tube j'ai constaté une pression relativement forte, produite par un gaz combustible. Le

contenu du tube réagissait au rouge congo; je l'ai neutralisé, en chauffant, au moyen de carbonate de baryum délayé dans de l'alcool méthylique, j'ai filtré et évaporé le filtrat dans le vide. Afin de débarrasser l'éther-sel de baryum formé de l'éther diméthylique non décomposé, j'ai extrait deux fois au moyen d'éther bouillant. Le résidu comportait 2.17 gr., ce qui prouve que 85 % de l'éther diméthylique ont été décomposé.

Dosage du baryum:

Ether sel de baryum: 0.2084 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.0950 gr., soit Ba = 26.84 %.
Calculé pour $(C_5H_9O_3S)_2Ba$: Ba = 27.50 %.

Il est probable que l'éther sel de baryum contient encore un peu d'éther diméthylique, ce qui peut expliquer la teneur trop faible en baryum.

L'éther sulfonique est donc saponifié, à sa fonction éther, par l'alcool chaud.

J'ai ensuite étudié l'action de l'ammoniaque sur l'éther diméthylique. Comme éther d'un acide inorganique, il devrait se produire d'une part un sel d'ammonium, et d'autre part la fonction éther du groupe carboxyle pouvait se transformer en une fonction amide. J'ai dissous 5 gr. d'éther diméthylique dans 25 c.c. d'alcool amylique (bouillant à 130°) et fait passer dans la solution de l'ammoniaque gazeuse. Si l'on chauffe doucement, on constate qu'il se produit des cristaux, en même temps que l'on perçoit l'odeur de la méthylamine. Les cristaux se redissolvent quand on ajoute une nouvelle portion d'alcool amylique, en chauffant; par refroidissement les cristaux se reforment. J'ai lavé la masse cristalline avec de l'éther sec et je l'ai séché ensuite à l'étuve à 100°. Un dosage d'azote a montré que le produit formé était un éther-sel d'ammonium $(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} SO_3NH_4 \\ CO_2CH_3 \end{matrix}$.

Dosage de l'azote:

1°. Ether sel d'ammonium: 0.2877 gr.
Azote trouvé: 16.8 c.c., baromètre = 774 mm. et temp = 20°
soit N = 6.81 %.

2°. Ether sel d'ammonium: 0.2993 gr.
Azote trouvé: 17.9 c c., baromètre = 774 mm., te np. = 20 5°, soit N = 6.95 %.
Calculé pour:
Amide sel d'ammonium $C_4H_{12}O_4SN_2$: N = 15.24 %.
Ether amidé $C_5H_{11}O_4SN$: N = 7.75 %.
Ether sel d'ammonium $C_5H_{13}O_5SN$: N = 7.05 %.
Les valeurs trouvées 6.81 % et 6.95 % correspondent au dernier composé.

Ether carboxyméthylique de l'acide sulfo-isobutyrique.

$(CH_3)_2 = C<^{SO_3H}_{CO_2CH_3}$. Pour préparer l'éther acide éthérifié au côté carboxylique, on ne peut faire usage de la réaction précédente, et il semble tout indiqué de faire agir sur l'acide l'alcool et l'acide chlorhydrique. J'ai introduit du sel de sodium bien sec dans de l'alcool méthylique anhydre et j'ai fait passer de l'acide chlorhydrique à refus. J'ai ensuite séparé par filtration le chlorure de sodium formé; le filtrat est soumis dans le vide et chaud à un courant d'air, de manière à éliminer l'acide chlorhydrique, ce qui permet aussi de distiller la plus grande partie de l'alcool méthylique. Le résidu est neutralisé à chaud avec du carbonate de baryum délayé dans l'alcool méthylique, filtré et évaporé. Le rendement comporte 96 % de la théorie. Le produit est soluble dans l'alcool méthylique d'où il cristallise, après addition d'éther en fines aiguilles; on peut aussi le purifier par des cristallisations répétées.

Dosage du baryum:

Ether sel de baryum: 0.2504 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.1161 gr., soit Ba = 27.30 %.
Calculé pour $(C_5H_9O_5S)_2Ba$: Ba = 27.50 %.

On peut préparer l'éther acide aux dépens du sel d'ammonium et du sel de baryum. Il suffit de faire passer de l'acide chlorhydrique dans la solution du sel dans le benzène et dans l'alcool méthylique absolu, de filtrer pour séparer le chlorure d'ammonium ou de baryum formé, d'évaporer le dissolvant; l'éther acide reste sous la forme d'un sirop

UNIVERSITY OF

coloré qui desséché sur du pentoxyde de phosphore cristallise après quelque temps. Mais dès que l'on ouvre l'exsiccateur, le composé redevient fluide.

α. Méthylsulfonate de l'acide sulfo-isobutyrique $(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} SO_3CH_3 \\ CO_2H. \end{matrix}$ Il me resta à étudier la préparation de l'éther acide, éthérifié au groupement sulfonique. J'ai dans ce but traité le sel acide d'argent avec de l'iodure de méthyle en quantités équimoléculaires, en me servant de benzène comme dissolvant, dans un tube scellé pendant quelques heures au bain-marie à 100°. Après refroidissement j'ai trouvé l'éther acide cristallisé en masse brunâtre sur l'iodure d'argent. J'ai versé tout le contenu du tube dans un vase et j'ai extrait au moyen de benzène chaud. La solution benzénique de l'éther acide est ensuite évaporée, en chauffant doucement dans le vide. Par refroidissement l'éther cristallise en jolies petites concrétions, et à la suite de deux cristallisations le produit est complètement incolore. Il fond nettement à 90°. Le rendement est faible.

Comme le sel acide d'argent porte l'atome métallique au groupement sulfonique, c'est à dire au groupement à fonction acide fort, il en résulte que par la décomposition au moyen de l'iodure de méthyle, la fonction éther appartient au groupement sulfonique.

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

1°. Ether acide: 0.2437 gr.
CO_2 trouvé: 0.2948 gr., soit C = 32.99 %.
H_2O trouvé: 0.1207 gr., soit H = 5.50 %.
2°. Ether acide: 0.2318 gr.
CO_2 trouvé: 0.2812 gr., soit C = 33.08 %.
H_2O trouvé: 0.1180 gr., soit H = 5.66 %.
Calculé pour $C_5H_{10}O_5S$: C = 32.95 %, H = 5.55 %.

Ces dosages ont été effectués par la méthode de Dennstedt. Mes observations concordent assez bien avec celles de Schoorl[1]);

[1]) N. Schoorl. Werken van het genootschap ter bevordering der natuur-, genees- en heelkunde te Amsterdam, 2e Serie, Deel V, afl. 1, p. 66.

pour des corps qui renferment du soufre et du chlore, j'ai obtenu des résultats qui sont trop élevés, jusque près de 1 %.

Dosage du soufre, selon Carius.

Ether acide: 0.2109 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.2709 gr., soit S = 17.61 %.
Calculé pour $C_5H_{10}O_5S$: S = 17.57 %.

Action du pentachlorure de phosphore sur le sulfo-isobutyrate de sodium. On a fait plusieurs recherches sur l'action du pentachlorure de phosphore sur les acides sulfocarboxyliques aliphatiques, et toujours on a obtenu des résultats divergents, qui ne conduisaient pas au dichlorure. Kämmerer et Carius [1]) ont cru avoir obtenu un dichlorure de l'acide sulfoacétique, et ils signalent que ce prétendu composé bout à 150° sans se décomposer. Cette assertion mise en rapport avec le fait que d'autres chimistes n'ont pas réussi à repréparer ce dichlorure, ne doit donc pas être considérée comme ayant une grande importance. Dans le cas de l'acide sulfoacétique et de l'acide sulfopropionique, on a obtenu avant tout un dichlorure chloré, et pour l'acide sulfobutyrique, l'action du pentachlorure de phosphore a consisté à détacher le groupement sulfonique, de sorte qu'il se produit de l'acide monochlorobutyrique.

Pour l'acide sulfo-isobutyrique la substitution d'hydrogène par du chlore a beaucoup moins d'occasion de se produire, car les atomes d'hydrogène mobiles de l'acide acétique sulfoné sont remplacés par des groupements méthyliques. Cependant il se produit une substitution plus ou moins importante, d'après la température à laquelle s'accomplit la réaction. Si l'on met au contact du sulfo-isobutyrate de sodium et du pentachlorure de phosphore, en ayant soin de bien agiter, il se produit une vive réaction avec dégagement de chaleur, pendant qu'il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique. Cette réaction montre que des atomes d'hydrogène se laissent substituer par du chlore. Si au contraire l'on évite toute augmentation de température en refroidissant convenable-

---

[1]) Kämmerer et Carius. Ann., 131, p. 153.

ment, il ne se produit aucun dégagement d'acide chlorhydrique.

Dichlorure de l'acide α.sulfo-isobutyrique, $(CH_3)_2 = C<^{SO_2Cl}_{COCl}$. La méthode, qui convient le mieux est la suivante; on pulvérise finement 40 gr. de sel de sodium que l'on desséche à 200°. On introduit le sel encore chaud dans un ballon d'un demi litre environ, muni d'un tube ascendant rôdé et d'un petit tube à chlorure de calcium, et on laisse ainsi refroidir. On ajoute ensuite 80 gr. de pentachlorure de phosphore, (donc 2 molécules de PCl_5 pour une molécule de sel sodique), en ayant soin d'introduire le réactif par portions de 10 gr. environ, et de secouer vivement après chaque introduction. Si le ballon devient chaud, et s'il se dégage par suite de l'acide chlorhydrique, on refroidit de suite au moyen d'eau froide, puis on secoue de nouveau jusqu' à ce que la réaction soit achevée; on introduit ensuite une nouvelle portion de pentachlorure de phosphore; à la 3e et à la 4e addition, la masse devient liquide.

On peut ainsi éviter presque complètement la formation de l'acide chlorhydrique. Quand la réaction est achevée on chauffe le ballon au bain marie vers 30°—40°; s'il ne se produit plus d'acide chlorhydrique quand on agite, on peut élever doucement la température jusque vers 80°. A la fin le pentachlorure est totalement utilisé et le produit de la réaction est constitué par une masse gélatineuse presqu' incolore; on doit en général chauffer pendant 3 jours pour arriver à ce résultat. Le résidu de l'opération est ensuite traité par une forte quantité d'éther de pétrole sec, et la solution du dichlorure est séparée du chlorure de sodium au moyen d'un entonnoir de Büchner; on lave enfin ce chlorure sodique au moyen d'éther de pétrole, à plusieurs reprises. On distille l'éther de pétrole dans le vide de la pompe à mercure, en maintenant le ballon distillatoire au bain-marie à 80°.

Une température plus élevée décompose le chlorure pas encore purifié. On distille le résidu, en général brun foncé

ou noir, dans le vide de la pompe à mercure. Le produit se présente, souvent dès la première distillation, sous la forme d'un liquide incolore, très réfringent, avec un rendement de $\pm 70\%$ de la théorie.

Cependant le produit n'est pas complètement purifié et il présente encore la réaction du phosphore; afin de l'obtenir tout à fait exempt de phosphore, j'ai suivi la méthode suivante à laquelle j'ai donné la préférence: le chlorure qui ne donne plus qu'une faible réaction du phosphore, est secoué avec de petits morceaux de glace; puis on sépare l'eau au moyen d'un entonnoir à décantation, et on sèche d'abord sur du sulfate de sodium et puis sur du pentoxyde de phosphore. Cette opération doit nécessairement se faire rapidement et il faut prendre soin que le chlorure soit presque complètement sec avant de le verser sur le pentoxyde de phosphore, car autrement le chlorure réagirait sur l'acide phosphorique formé, avec élévation de température et dégagement d'acide chlorhydrique. Dans ce cas les réactions du phosphore s'accentuent au lieu de diminuer. Enfin le chlorure est une dernière fois rectifié dans le vide, en opérant dans un petit ballon étiré et fermé à la lampe après l'introduction de la substance, le thermomètre y étant maintenu au moyen d'une bourre d'asbeste; le récipient est soudé au ballon distillatoire.

Le chlorure purifié distille à $1 - \frac{1}{2}$ m.m. de pression à environ 55°, sans ébullition véritable. C'est un liquide incolore, dont la vapeur, qui est nuisible aux muqueuses, rappelle à l'état très dilué un parfum de fleurs. J'ai adopté également ici, comme critérium de pureté la constance du poids spécifique avant et après distillation.

Détermination de la densité:

Température 20.0°.

1°. Poids du picnomètre avec le dichlorure: 19,3424 gr.
Poids du picnomètre: 12,0732 gr
Donc $m = 7,2692$ gr. et $d_4^{20} = 1,4696$.

2°. Après distillation:
Poids du picnomètre avec le dichlorure: 19,3423 gr.
Poids du picnomètre: 12,0732 gr.
Donc $m = 7,2691$ gr. et $d_4^{20} = 1,4696$.

J'en conclus que le dichlorure est pur.

Détermination du pouvoir réfringent: avec la lumière du sodium à 20.0°.

Trouvé: $i = 40° 4'$
D'où $n_D = 1,48770$.

La constante de réfraction est donc:

$$C = 89,654.$$

Point de fusion:

J'ai admis comme point de fusion, le point où la température s'élève dans le liquide un peu surfondu, quand on y introduit un petit cristal de substance solide. Ce point de fusion est —10°.

Détermination du poids moléculaire, d'après la méthode de Bleier et Cohn, en employant de l'eau comme liquide d'échauffement; $C = 871$.

1°. Dichlorure = 0,0069 gr.
Différence de pression observée; 29 m.m.
D'où $M = 207$.
2°. Dichlorure = 0,0074 gr.
Différence de pression observée; 31 m.m.
D'où $M = 208$.
Calculé pour $C_4H_6O_3SCl_2$: $M = 205$.

Les dosages de carbone et d'hydrogène par combustion que je signale ci-après et plus loin ont été effectués dans un tube contenant de l'oxyde de cuivre et une spirale d'argent, chauffé dans une grille électrique pour l'analyse élémentaire, système Heraeus. Dans ces analyses de substances contenant du soufre et du chlore, il est bon de ne chauffer l'oxyde de cuivre qu'au rouge sombre, car autrement le soufre n'est pas suffisamment retenu.

La grille elle-même porte deux fours à résistance électrique, qui indépendamment l'un de l'autre peuvent être déplacés dans le sens horizontal, et qui se meuvent autour d'une petite gouttière en fer sur laquelle repose le tube à analyse. L'un des fours sert à chauffer l'oxyde de cuivre, l'autre à brûler la substance. Pour une tension de 110 Volts, on a besoin d'un courant de 9 ampères.

L'appareil ainsi conçu constitue une amélioration considérable dans la technique des combustions; l'échauffement est très regulier, très facile à règler à la suite du déplacement des fours; l'opération se fait dans des conditions très favorables de propreté, et ne présente pas l'inconvénient, si désagréable surtout en été, de la radiation des fourneaux à gas.

Dosages du carbone et de l'hydrogène:

1°. Dichlorure: 0.2136 gr.
CO_2 trouvé: 0.1842 gr., soit C = 23.52°/₀
H_2O trouvé: 0.0547 gr., soit H = 2.85°/₀.
2°. Dichlorure: 0.2066 gr.
CO_2 trouvé: 0.1778 gr., soit C = 23.47°/₀
H_2O trouvé: 0.0543 gr., soit H = 2.92°/₀.
Calculé pour $C_4H_6O_3SCl_2$: C = 23.42°/₀, H = 2.96°/₀.

Dosage du soufre selon Carius:

1°. Dichlorure: 0.3403 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.3798 gr., soit S = 15,30°/₀.
2°. Dichlorure: 0.2151 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.2456 gr., soit S = 15.65°/₀.
Calculé pour $C_4H_6O_3SCl_2$: S = 15.61°/₀.

Dosage du chlore:

J'ai introduit la quantité pesée de dichlorure dans un verre contenant de l'eau tenant en solution un petit fragment de potasse exempte de chlore. En chauffant doucement, on dissout le chlorure. Puis on précipite le chlore, d'après la méthode habituelle, au moyen de nitrate d'argent; on filtre et pèse le chlorure d'argent dans un creuset de Gooch.

1°. Dichlorure: 0.3513 gr.
AgCl trouvé: 0.4943 gr., soit Cl = 34.79°/₀.
2°. Dichlorure: 0.3820 gr.
AgCl trouvé: 0.5358 gr., soit Cl = 34.68°/₀
Calculé pour $C_4H_6O_3SCl_2$: Cl = 34.59°/₀.

Sulfoanhydrido-carboxychlorure d'isobutyryle. $(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} SO_2 \\ COCl \end{matrix} — O — \begin{matrix} SO_2 \\ ClOC \end{matrix} > C = (CH_3)_2$.

Au cours de l'une des préparations du dichlorure, dans

laquelle la température avait été maintenue très basse, j'ai obtenu au lieu du dichlorure un produit solide qui s'est montré constitué de l'anhydride du demichlorure de sulfo-isobutyryle. J'admets provisoirement que la liaison anhydridique se trouve entre les deux radicaux sulfoniques, tandis que les deux groupements carboxyle portent la fonction chlorure, parce que si l'on introduit ce corps dans de l'alcool méthylique, il se dégage vivement de l'acide chlorhydrique. Comme l'atome de chlore du groupement sulfonique n'est en général pas attaqué par l'alcool méthylique (voir p. 93), il en résulte que l'atome de chlore est probablement fixé au carboxyle. J'espère plus tard dans une communication ultérieure, revenir sur ce composé. La composition serait donc

$$(CH_3)_2 = \underset{\underset{COCl}{|}}{C}—SO_2—O—SO_2—\underset{\underset{COCl}{|}}{C} = (CH_3)_2.$$

J'ai donné la préférence à la méthode suivante de préparation: 20 gr. de sel de sodium sec sont secoués mécaniquement avec 60 c.c. d'éther de pétrole et 30 gr. de pentachlorure de phosphore (soit $1^1/_2$ mol. de PCl_5 sur 1 mol. de sel de sodium), à la température ordinaire pendant 14 heures. L'addition d'éther de pétrole a pour but d'éviter tout échauffement, à la suite duquel du dichlorure pouvait se produire. Le produit de la réaction est versé sur de la glace, ce qui amène la séparation d'une substance solide un peu colorée; cette substance est filtrée sur un entonnoir de Büchner et enfin pour la sécher comprimée entre des feuilles de papier à filtrer. Le rendement est 6,7 gr., soit 40°/₀ de la théorie. Le produit se laisse facilement cristalliser de l'éther de pétrole, dans lequel il se dissout peu à froid, un peu plus à chaud. La meilleure méthode consiste à le dissoudre dans l'éther de pétrole bouillant, et de refroidir ensuite par un mélange réfrigérant de glace et de sel. Le liquide-mère ne contient alors presque plus de substance, et le chlorure-anhydride s'obtient ainsi sous la forme de belles aiguilles blanches, fondant, à 61° et se décomposant à environ 120°.

Détermination du poids moléculaire:

Cette détermination a été effectuée par cryoscopie, dans du benzène exempt de thiophène.

Point de congélation du dissolvant: 3.09°.
Poids du dissolvant: 16.55 gr.
Poids de la substance: 0.2063 gr.
Point de congélation de la solution: 2.90°; abaissement: 0.19°.
2e ajoutage de substance: 0.2031 gr., substance totale: 0.4094 gr.
Point de congélation de la 2e solution: 2.72°; abaissement: 0.37°.
3e ajoutage de substance: 0.2731 gr., substance totale: 0.6825 gr.
Point de congélation de la 3e solution: 2.51°; abaissement: 0.58°.

Ces trois déterminations permettent de calculer le poids moléculaire d'après la formule:

$$M = \frac{100\ S\ .\ K}{D\ .\ L}$$

dans laquelle M est le poids moléculaire de la substance dissoute, S le poids en gr. de substance dissoute, L l'abaissement observé du point de congélation, et K la constante du dissolvant, soit ici 50.

Trouvé pour les 3 solutions: $M_1 = 328$, $M_2 = 334$, $M_3 = 356$.
Calculé pour $C_8H_{12}O_7S_2Cl_2$: $M = 355$.

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

1°. Chlorure anhydride: 0.2203 gr.
CO_2 trouvé: 0.2188 gr., soit $C = 27.09\ \%$.
H_2O trouvé: 0.0703 gr., soit $H = 3.56\ \%$.
2°. Chlorure anhydride: 0.2119 gr.
CO_2 trouvé: 0.2095 gr., soit $C = 26.96\ \%$.
H_2O trouvé: 0.0702 gr., soit $H = 3.68\ \%$.
Calculé pour $C_8H_{12}O_7S_2Cl_2$: $C = 27.04\ \%$, $H = 3.41\ \%$.

Ces combustions ont été faites dans une grille électrique pour l'analyse élementaire, au moyen d'oxyde de cuivre et d'une spirale d'argent.

Dosage du soufre d'après Carius:

Chlorure anhydride: 0.2205 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.2861 gr., soit $S = 17.79\ \%$.
Calculé pour $C_8H_{12}O_7S_2Cl_2$: $S = 18.03\ \%$.

Dosage du chlore:

1°. Chlorure anhydride: 0.1958 gr.
AgCl trouvé: 0.1579 gr., soit Cl = 19.94 °/₀.
2°. Chlorure anhydride: 0.1954 gr.
AgCl trouvé: 0.1577 gr., soit Cl = 19.97 °/₀.
Calculé pour $C_8H_{12}O_7S_2Cl_2$: Cl = 19.97 °/₀

α. Sulfochlorure d'isobutyrate de méthyle, $(CH_3)_2 = C < {SO_2Cl \atop CO_2CH_3}$. Comme il était possible d'obtenir le dichlorure à l'état pur, j'ai étudié l'action de l'eau et de l'alcool sur ce composé, et je commence par examiner l'action de l'alcool méthylique.

On pouvait s'attendre à obtenir un éther diméthylique ou bien un éther acide; il n'en fut pas ainsi. Si l'on fait agir de l'alcool méthylique absolu sur le dichlorure dans des proportions telles qu'il puisse se former de l'éther diméthylique, il se produit, même en tubes scellés à 100°, un composé chloré, paraissant être le chlorure éther. Comme on sait que les chlorures des acides gras se transforment très facilement en éthers par l'action de l'alcool, il n'y a pas de doute que la fonction chlorure acide se maintienne au groupement sulfonique, et que la fonction éther se place au groupement carboxyle.

La réaction a été effectuée comme suit: 20 gr. de dichlorure sont introduits dans un tube scellé avec 6 gr. d'alcool méthylique absolu (donc deux molécules d'alcool méthylique pour une molécule de dichlorure), en ayant soin, en maintenant l'alcool dans un petit tube ouvert, que les liquides ne se mélangent pas avant que le tube ne soit scellé. Aussitôt que se fait le mélange, il se produit un dégagement de chaleur; puis on chauffe le tube pendant cinq heures au bain d'eau bouillante. A l'ouverture du tube, il se dégage un torrent d'acide chlorhydrique. Le contenu du tube est introduit, au moyen d'éther dans un petit ballon distillatoire, et puis l'éther et l'alcool méthylique sont distillés dans le vide, et le résidu rectifié dans le vide de la pompe à mercure. Le produit passant à la première

distillation est trouble; mais en plaçant un 2e récipient à la suite du premier, et en plaçant le 2e récipient dans un mélange de glace et de sel, on parvient à obtenir dans le premier un distillat limpide.

J'ai distillé encore une fois, et alors j'ai constaté, en me basant sur la constance du poids spécifique, que le produit était pur.

Détermination du poids spécifique:

Température 20.0°.

1°. Pycnomètre avec le chlorure éther: 18.7190 gr.
Pycnomètre: 12.0731 gr.
Donc m = 6.6459 gr.
et $d_4^{20} = 1.3437$.

Après distillation.

2°. Picnomètre avec le chlorure éther: 18.7188 gr.
Picnomètre: 12.0731 gr.
Donc m = 6.6457 gr.
et $d_4^{20} = 1.3436$.

Il en résulte que le chlorure éther est pur.

Détermination du pouvoir réfringent: à 20.0° à la lumière du sodium

Trouvé: i = 43° 40'
D'où $n_D = 1.46658$
La constante de réfraction est donc: C = 92.000.

Le point de fusion a été déterminé aussi cette fois comme point de solidification de la substance en surfusion dans laquelle on introduit un cristal; il est 21.5°. Ce n'est qu'au moyen de la substance maintenue longtemps en surfusion qu'il a été possible de déterminer le poids spécifique et le pouvoir réfringent à la température de 20°.

Le produit pur distille à environ 60° sous une pression de $1\,^1/_2$ m.m. mais sans bouillir; c'est un liquide incolore, à odeur pénétrante, attaquant les muqueuses.

Détermination du poids moléculaire suivant Bleier et Cohn.

1°. Chlorure éther: 0073 gr.
Différence de pression observée: 32 m.m.
D'où M = 198.7.

2°. Chlorure éther: 0.0079 gr.
Différence de pression observée: 33.5 m.m.
D'où M = 205.4
Calculé pour $C_5H_9O_4SCl$: M = 200.5.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

1°. Chlorure éther: 0.2468 gr.
CO_2 trouvé: 0.2706 gr., soit C = 29.90 %
H_2O trouvé: 0.0996 gr., soit H = 4.48 %
2°. Chlorure éther: 0.2439 gr.
CO_2 trouvé: 0,2678 gr., soit C = 29.95 %
H_2O trouvé: 0.0992 gr., soit H = 4.52 %
Calculé pour $C_5H_9O_4SCl$: C = 29.92 %, H = 4.53 %.

Les combustions ont été effectuées avec de l'oxyde de cuivre et une spirale d'argent, dans une grille à analyse élémentaire électrique.

Dosage du soufre d'après Carius:

1°. Chlorure éther: 0.2132 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.2454 gr., soit S = 15.78 %
2°. Chlorure éther: 0.2457 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.2893 gr., soit S = 16.14 %
Calculé pour $C_5H_9O_4SCl$: S = 15.96 %.

Dosage du chlore:

Chlorure éther: 0.2813 gr.
Ag Cl trouvé: 0.2030 gr., soit Cl = 17.84 %
Calculé pour $C_5H_9O_4SCl$: Cl = 17.68 %.

Puisque par l'action de l'alcool méthylique, le dichlorure ne se transforme qu'en chlorure éther, il était intéressant de chercher à remplacer aussi l'atome de chlore du chlorure éther par le groupement méthoxyle.

Dans ce but j'ai traité le chlorure éther par une solution de méthylate de sodium dans l'alcool; à la température ordinaire il ne se produit qu'une faible réaction, et il est impossible de démontrer la formation de l'éther diméthylique. A une température un peu plus élevée la réaction est beaucoup plus intense et l'alcool lui-même se met à bouillir; mais encore une fois on ne pût reconnaître la présence de l'éther diméthylique. L'étude plus approfondie de la réaction permit de trouver une quantité considérable d'éther acide

que l'on peut isoler sous forme d'éther sel de baryum. En traitant le chlorure de sodium formé et l'éther sel de sodium par l'alcool méthylique, et saturant ce dernier d'acide chlorhydrique, on peut séparer par filtration le chlorure de sodium. On élimine enfin, par un courant d'air et en chauffant, l'acide chlorhydrique et enfin on neutralise au moyen de carbonate de baryum délayé dans l'alcool méthylique, en chauffant; on filtre et on évapore la solution dans le vide jusqu'à sec.

Le dosage du baryum de la substance solide a donné le résultat suivant:

Ether sel de baryum: 0.2704 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.1253 gr., soit Ba = 27.28 %
Calculé pour Ba $(C_5H_9O_5S)_2$: Ba = 27.50 %.

α. Sulfochlorure de l'acide isobutyrique $(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} SO_2Cl \\ COOH \end{matrix}$. Maintenant que nous avons étudié l'action de l'alcool, nous allons examiner comment l'eau se comporte sur le dichlorure. D'une manière dépendante des circonstances, on remplace ainsi un ou deux atomes de chlore par un groupement hydroxylique, ce qui donne naissance à l'α. sulfochlorure de l'acide isobutyrique ou à l'acide sulfo-isobutyrique. Si l'on abandonne le dichlorure dans une petite bouteille, entre le goulot et le bouchon de laquelle on introduit un ruban de papier de manière à permettre la pénétration de l'humidité atmosphérique, on constate qu'il se dépose sur les parois une masse cristalline au bout de 2 semaines. Si l'air n'est pas trop humide et la température pas trop élevée, la substance déposée est constituée, ainsi que le démontre l'analyse qui suit par le demi-chlorure; si par contre le dichlorure est secoué avec une goutte d'eau ou bien si l'atmosphère est très humide et chaude, il se produit de l'acide sulfonique. (Voir p. 74).

En tenant compte de la forte liaison de l'atome de chlore de la fonction chlorure de sulfonyle, on peut facile-

ment admettre que l'atome de chlore se trouve fixé au groupement sulfonique.

Le demi-chlorure a été extrait du dichlorure et déposé sous un exsiccateur sur une assiette poreuse, afin d'éliminer le dichlorure adhérant. Ce demi-chlorure fond à 134° en se décomposant.

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

Demi-chlorure: 0.2393 gr.
CO_2 trouvé: 0.2281 gr., soit C = 26.00 %
H_2O trouvé: 0.0821 gr., soit H = 3.81 %
Calculé pour $C_4H_7O_4SCl$: C = 25.73 %, H = 3.79 %.

La combustion a été effectnée au moyen d'oxyde de cuivre et d'une spirale d'argent dans une grille èlectrique à analyse élémentaire.

Dosage du chlore:

Demi-chlorure: 0.2262 gr.
Ag Cl trouvé: 0.1753 gr., soit Cl = 19.16 %
Calculé pour $C_4H_7O_4SCl$: Cl = 19.00 %.

Discussion des résultats obtenus.

En premier lieu je désire examiner le mode de formation aux dépens des anhydrides d'acides gras et d'acide sulfurique concentré, que j'ai employé comme mode de préparation. Je rappellerai ici que FRANCHIMONT [1]) a découvert ce mode si intéressant de formation, en acétylant la cellulose au moyen d'anhydride acétique et d'acide sulfurique; voulant chercher les produits accessoires, il a évaporé dans ce but jusqu'à un petit volume le liquide aqueux, duquel la cellulose acétylée, dissoute dans l'anhydride acétique en mélange avec l'acide sulfurique, a été précipitée. Il a ajouté enfin de l'acétate de baryum pour éliminer l'acide sulfurique. A son grand étonnement il ne se produisit pas de sulfate de baryum, mais en évaporant plus loin, il a constaté qu'il cristallisait de petites écailles d'un sel de baryum. Ce

[1]) FRANCHIMONT. Versl. en Meded. Kon. Akad. Wetensch., 1881.

sel de baryum a montré les caractères du sulfo-acétate de baryum de Melsens. On ne sait pas encore au juste comment cette réaction s'accomplit. Franchimont pense que le premier produit est de l'acide mono- ou diacétylsulfurique, tandis que la formation de l'acide sulfo-acétique doit être placé sur le compte de l'élévation de la température. J'admets également cette hypothèse si du moins l'on considére comme produit intermédiaire l'acide diacétylsulfurique qui se produit aux dépens de l'acide monoacétylsulfurique formé en premier lieu.

On peut d'après moi admettre la conception suivante de l'ensemble du mode de formation:

Comme produit de la réaction de l'acide sulfurique sur l'anhydride de l'acide gras, on a l'acide diacylsulfurique, formé aux dépens de l'acide monoacylsulfurique, produit en premier lieu. Si cet acide diacylsulfurique est chauffé, il se fait une transposition intramoléculaire, et on obtient un acide acylsulfoné. En présence de l'eau, ce dernier composé se dédouble en acide sulfoné et acide gras.

Les formules sont donc:

$$(CH_3-CO)_2O + H_2SO_4 = CH_3-CO.OSO_2.OH + CH_3CO_2H$$

$$(CH_3-CO)_2O + HO.SO_2.O.CO.CH_3$$
$$= CH_3-CO.O.SO_2.O.CO-CH_3 + CH_3.CO_2H.$$

En chauffant on a:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO.O.SO_2.O.CO \end{array} \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO.O.SO_2 \end{array} \Big/ \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Et en traitant par l'eau:

$$CH_3-CO.O.SO_2.CH_2.CO_2H + H_2O$$
$$= CH_3.CO_2H + HO.SO_2.CH_2.CO_2H.$$

La transformation de l'acide diacylsulfurique en acide acylsulfoné ne constitue pas un cas isolé. Kämmerer et Carius [1]) ont en effet obtenu de l'acide sulfoacétique en

---

[1]) Kämmerer et Carius. Ann., 131, p. 6; 153.

traitant à chaud deux molécules de chlorure d'acétyle par une molécule de sulfate d'argent. Avec ces chimistes on peut admettre l'acide diacétylsulfurique comme produit intermédiaire qui par la chaleur peut se transformer en acide acétylsulfoacétique. Kämmerer et Carius ont, en traitant le produit de la réaction par de l'eau, obtenu de l'acide sulfoacétique et de l'acide acétique; une réaction analogue se produisit avec le chlorure de benzoyle et le sulfate d'argent. On trouve un cas du même genre dans la formation de l'acide m.sulfobenzoïque aux dépens du chlorure de benzoyle et de l'acide sulfurique [1]). Dans ce cas, il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance et il se dépose de l'acide benzoïque dès que le produit de la réaction est introduit dans de l'eau; l'acide m.sulfobenzoïque reste en dissolution. Il faut donc bien aussi dans ce cas considérer l'acide dibenzoylsulfurique comme produit intermédiaire. Franchimont pense que l'hypothèse d'Oppenheim d'après laquelle il se produirait de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétylsulfurique aux dépens du chlorure d'acétyle sur l'acide sulfurique, n'est pas exacte. En effet il a fait agir du chlorure d'acétyle sur l'acide sulfurique dans des proportions différentes, il a chauffé à 100° et puis fait passer un courant d'air sec pour éliminer l'acide chlorhydrique. Le résidu a été introduit dans de l'eau, et la solution a servi au dosage de l'acide sulfurique. Il a trouvé beaucoup moins d'acide sulfurique qu'il n'en fallait s'il ne s'était formé que l'acide acétylsulfurique. Il en résulte qu'il se produit probablement une transformation en acide sulfoacétique. Enfin je signalerai la décomposition du phénolsulfate de potassium par la chaleur. On voit donc qu'un dérivé de l'acide sulfurique peut facilement se transformer en un acide sulfonique.

Pour ce qui concerne la transposition de l'acide diacylsulfurique en acide acylsulfoné, on doit de suite se demander si l'hypothèse de l'acide diacylsulfurique, qui en

---

[1]) Oppenheim. Ber., 3, p. 736.

réalité n'a pas été isolé, est nécessaire pour expliquer la formation de l'acide sulfoné, et si on ne peut pas se contenter d'admettre un acide monoacylsulfurique qui peut se transformer en un acide acylsulfoné. Dans l'essai (p. 73) exécuté de manière à ce que l'on puisse prévoir la seule formation de l'acide mono-isobutyrylsulfurique, il ne s'était pas formé d'acide sulfo-isobutyrique, ce qui permettrait de conclure: d'abord que l'anhydride est complètement transformé en acide mono-isobutyrylsulfurique, en 2e lieu que pour la formation de l'acide sulfonique, il faut l'acide diacylsulfurique. Ainsi on expliquerait en même temps, pourquoi il faut une seule molécule d'acide sulfurique pour deux molécules d'anhydride, puisque seulement dans ce dernier cas, il peut se produire l'acide diacylsulfurique. L'action de l'acide sulfurique sur le chlorure d'isobutyryle est en complète correspondance avec cette hypothèse.

On comprend aussi, par cette transposition intramoléculaire, la formation d'acides sulfoniques par l'action de l'acide chlorosulfonique sur les acides organiques, mieux que par l'ancienne hypothèse, par laquelle l'acide chlorosulfonique agirait sur les acides gras par double décomposition avec l'atome d'hydrogéne α de l'acide.

On pourrait aussi croire que l'atome de chlore de l'acide chlorosulfonique se combine à l'hydrogène du carboxyle, de manière à former un anhydride mixte, aux dépens d'un chlorure et d'un acide, avec transposition intramoléculaire subséquente du restant de la molécule de l'acide sulfurique mais on ne peut admettre la chose lorsque, ainsi qu'il résulte des expériences précédentes, il faut un acide diacylsulfurique pour obtenir l'acide sulfonique.

Il me semble probable que la réaction commence par une double décomposition, de sorte qu'il se forme comme premiers produits un chlorure d'acide et de l'acide sulfurique, d'après:

$$CH_3CO_2H + ClSO_3H = CH_3COCl + H_2SO_4.$$

La réaction ultérieure revient dans ce cas à l'action de

l'acide sulfurique sur les chlorures d'acides, que nous avons déjà étudiée.

Quoique cette hypothèse paraisse bizarre au premier abord, on ne doit pas cependant la considérer comme tout-à-fait imaginaire, ainsi qu'il résulte d'un brevet français [1]).

Pour préparer des anhydrides ou des chlorures d'acides organiques, la Badische Anilin und Sodafabrik prescrit de faire agir des chlorosulfonates sur les acides organiques ou sur leurs sels. Si par exemple une molécule de chlorosulfonate de sodium agit sur deux molécules d'acétate de sodium ou d'acide acétique glacial, il distille, quand on chauffe, de l'anhydride acétique. Quand on emploie un plus grand excès de chlorosulfonate de sodium, il distille du chlorure d'acétyle. Dans le dernier cas, on obtient probablement le premier produit de la réaction savoir le chlorure, tandis que dans le premier cas, l'anhydride se forme aux dépens de ce chlorure et de l'acide ou de son sel.

Ethers. Pour ce qui concerne l'éthérification de l'acide sulfo-isobutyrique, on constate que cette réaction se produit dans son ensemble presque comme pour l'acide m-sulfobenzoïque [2]). Ici aussi la formation de l'éther est en grande partie régie par la propriété des éthers sulfoniques de se laisser saponifier par l'alcool. Dans la préparation de l'éther diméthylique aux dépens du sel neutre d'argent avec l'iodure de méthyle, on obtient comme produit accessoire l'éther acide, qui aussi se produit par le même procédé aux dépens du sel acide d'argent, et qui peut aussi se former aux dépens de l'éther diméthylique que l'on abandonne pendant quelques mois dans une fiole mal bouchée. L'humidité de l'atmosphère suffit alors pour provoquer la saponification au groupement carboné.

L'éther sulfoné isomère a été obtenu, ainsi que l'on pouvait l'attendre, en chauffant l'éther diméthylique avec

---

[1]) Brevet français 328120 du 27 Oct. 1902. Badische Anilin-und Soda Fabrik; d'après: Chem. Zeit, 28, p. 327.

[2]) Wegscheider et Furcht. Mon., 23, p. 1093.

de l'alcool méthylique sec. Ici donc le groupement carboxylique est resté éthérifié.

L'éther diméthylique donne avec du gaz ammoniac sec de la méthylamine et l'éther sel d'ammonium, dans lequel donc aussi le groupement carboxylique porte le groupement méthylique, puisque les éthers des acides inorganiques donnent avec l'ammoniaque, des sels ammoniacaux et des amines.

Enfin je désire fixer l'attention sur le fait que l'éther acide contenant le groupement sulfonique à l'état libre est très hygroscopique, tandis que l'éther acide isomère ne possède pas cette propriété. Il faut en outre dans l'étude de la constitution des éthers acides songer à la possibilité que dans certaines circonstances il peut se produire des transpositions intramoléculaires.

Chlorures.

Dans l'action du pentachlorure de phosphore sur le sulfo-isobutyrate de sodium il se forme trois substances; à température basse, et lorsqu'au moyen d'un dissolvant on peut éviter toute augmentation de température, il se forme du chlorure-anhydride; à une température un peu plus élevée encore, il se dégage une forte quantité d'acide chlorhydrique, ce qui indique la production d'un dichlorure chloré. Dans cette dernière réaction, il se produit une quantité assez importante de chlorure-anhydride, ce qui doit être attribué à un manque de pentachlorure de phosphore, employé d'ailleurs à la chloruration du dichlorure lui-même. L'action de l'alcool méthylique sur le dichlorure montre que l'atome de chlore du groupement sulfonique n'est pas attaqué, même à 100°, ou d'une manière insignifiante, tandis que l'atome de chlore du carbonyle est déjà remplacé à la température ordinaire. L'atome de chlore du groupement sulfonique est aussi beaucoup plus stable que celui du carboxyle vis à vis de l'humidité atmosphérique, ce qui provoque la formation du chlorure acide.

Si l'action de l'alcool méthylique sur le groupement

sulfonique chloré est rendue plus efficace par l'emploi de méthylate de sodium, il se produit alors le groupement sulfonique libre. Le chlorure éther devient alors éther acide.

Points de fusion.

On a. trouvé pour les points de fusion les chiffres suivants:

$(CH_3)_2$	$(CH_3)_2$	$(CH_3)_2$	$(CH_3)_2$	$(CH_3)_2$
$\parallel$	$\parallel$	$\parallel$	$\parallel$	$\parallel$
CSO_2OCH_3	CSO_2Cl	CSO_2Cl	CSO_2OCH_3	CSO_2Cl
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
$COOCH_3$	$COCl$	$COOCH_3$	$COOH$	$COOH$
point de fusion : 4°	—10°	21°.5	90°	134°
Ether diméthylique.	Dichlorure.	Sulfochlorure de l'éther méthylique.	Méthylsulfonate acide.	Sulfochlorure acide.

Un examen superficiel pourrait faire supposer que le point de fusion du sulfochlorure éther (21°.5) doit se trouver entre celui de l'éther diméthylique (4°) et celui du dichlorure (—10°); l'expérience a prouvé le contraire. Si l'on examine la chose de plus près, on arrive à une autre constatation. D'abord il faut noter que le point de fusion du sulfochlorure acide (134°) est plus élevé que celui du méthylsulfonate acide (90°), et on peut donc s'attendre à ce que le point de fusion du sulfochlorure éther soit plus élevé que celui de l'éther diméthylique. Il en résulte que le remplacement au groupement sulfonique, d'un groupement méthoxyle par un atome de chlore a comme conséquence l'élévation du point de fusion. Cela se produit souvent chez les acides sulfoniques aromatiques, par exemple:

le p. chlorbenzènesulfonate de méthyle fond à 50°.5, le chlorure à 53°,
le p. bromobenzènesulfonate de méthyle fond à 60°, le chlorure à 75°.

Si maintenant nous faisons les mêmes constatations pour le remplacement du méthoxyle au carboxyle par un atome de chlore, nous voyons que le point de fusion est abaissé; par exemple:

le palmitate de méthyle fond à 28°, le chlorure à 12°
le stéarate de méthyle fond à 38°, le chlorure à 23°
le lignocérate de méthyle fond à 56°, le chlorure à 49°.

Il faut donc en conclure que vraisemblablement le

dichlorure aura un point de fusion plus bas que le sulfochlorure éther, ce qui est le cas.

D'ailleurs les points de fusion suivent les règles connues que chez les acides organiques, les éthers méthyliques, ainsi que les chlorures ont un point de fusion plus bas que les acides eux-mêmes.

La constante de réfraction suit le même ordre que le point de fusion; en effet C = 91.814 pour l'éther diméthylique, C = 89.654 pour le dichlorure, C = 92.000 pour le sulfochlorure éther. Le sulfochlorure éther a donc la constante la plus élevée.

J'ai l'intention de poursuivre ces recherches dans diverses directions, et je me réserve ce sujet pour quelque temps encore.

Juillet 1904.

Laboratoire de chimie organique
de l'Université de Leyde.

Sur les transpositions atomiques intramoléculaires.

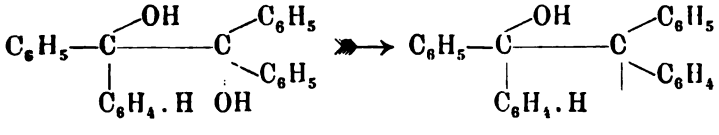
(*Troisième Mémoire*),

PAR *M.* P. J. MONTAGNE.

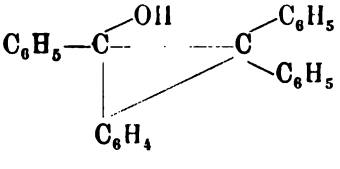
Transposition atomique intramoléculaire chez les benzopinacones [1])

Par suite des résultats obtenus dans mes recherches précédentes [2]), j'ai exprimé dans un autre mémoire mes doutes quant à la justesse d'un exposé théorique de M. NEF sur la transition de la benzopinacone en benzopinacoline. M. NEF [3]) tâche d'expliquer cette transformation par l'admission de produits intermédiaires. Si nous énonçons l'exposé qu'il donne, nous aurons les formules suivantes.

La benzopinacone se scinde en eau et en hydrocarbure non saturé:



puis par addition on a:



---

[1]) Voir: Verslagen Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1904, pag. 253.

[2]) Ce Rec. 21, p. 35.

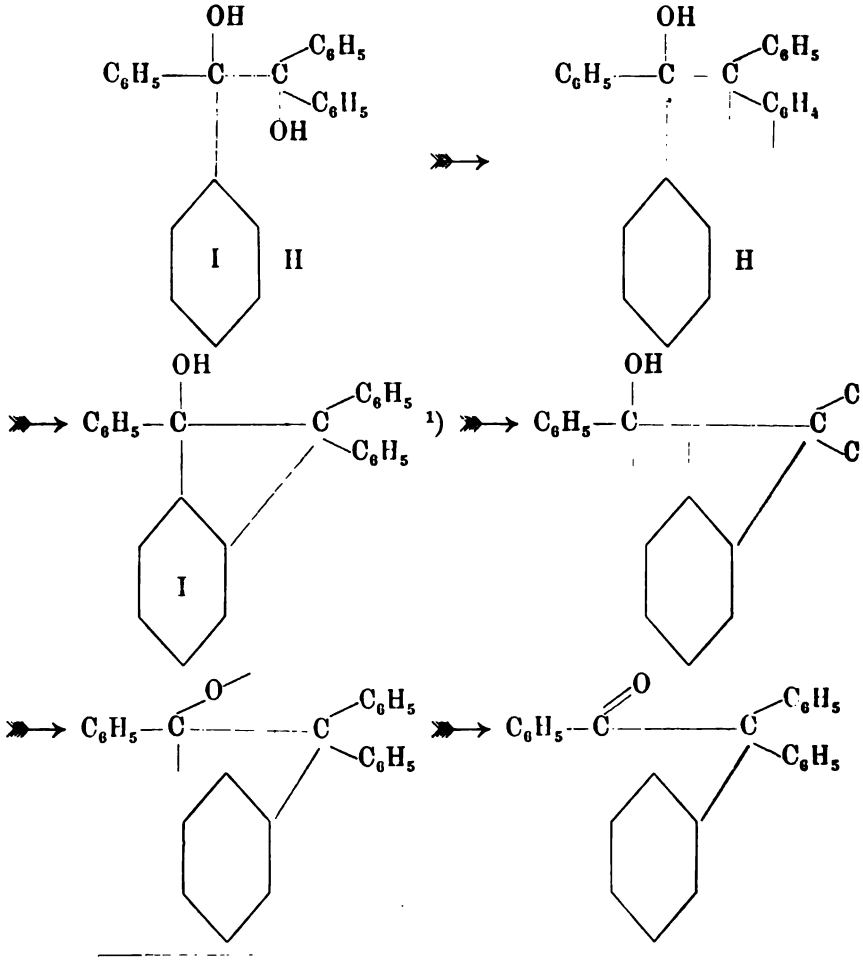
[3]) Ann. de LIEBIG 318, p. 37.

puis par dissociation: $C_6H_5-C(OH)-C(C_6H_4)=(C_6H_5)_2$

et par addition: $C_6H_5-C(O)-C(C_6H_5)=(C_6H_5)_2$

enfin se forme le produit final $C_6H_5-C(=O)-C(C_6H_5)_3$.

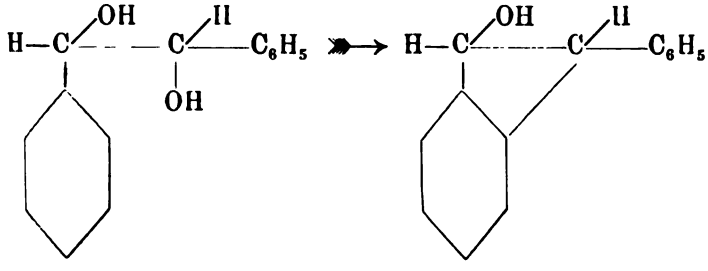
Voici les formules de constitution, dans lesquelles ces formules peuvent être transférées:



[1]) M. Nef n'indique pas quel atome d'hydrogène passe du noyau I

De cet exposé il résulte très-clairement qu'avant et après la transformation le noyau I est lié à différents atomes de carbone. Si nous appliquons cet exposé aux dérivés de la benzopinacone, le groupe ou l'atome du noyau I prend une autre position dans la benzopinacone que dans la benzopinacoline qui s'est formée de la benzopinacone.

Il y a quelque temps [1]), en traitant de la transition de l'hydrobenzoïne en diphénylacétaldéhyde, j'ai indiqué la possibilité de l'existence d'un pareil produit intermédiaire:



mais en même temps j'ai démontré expérimentalement l'inexactitude d'une telle supposition. Dans une note, ajoutée à mon travail pendant la correction, j'ai déjà démontré en ce temps là, qu'en vue des résultats que j'ai obtenus, l'exposé de M. Nef n'est pas admissible. Il me parut cependant assez important d'étendre mes recherches aussi sur un dérivé de la benzopinacone, et de vérifier ainsi avec exactitude, si l'explication théorique de M. Nef est admissible ou non.

Pour effectuer ces recherches, j'ai pris la 44′4″4‴ tétrachlorobenzopinacone [2]), obtenue par réduction de la 44′ dichlorobenzophénone:

---

au groupe C_6H_4; l'atome d'hydrogène en position ortho fut choisi arbitrairement.

[1]) Ce Rec. **21**, p. 30.

[2]) Voir pour la preuve de la position para des deux atomes de chlore: ce Rec. **21**, p. 10.

$$\begin{matrix} Cl.C_6H_4 \\ Cl.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CO + CO\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4.Cl \\ C_6H_4.Cl \end{matrix} \rightsquigarrow$$

$$\begin{matrix} Cl.C_6H_4 \\ Cl.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>COH-COH\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \end{matrix}$$

Ici les quatre atomes de chlore se trouvent donc en position para.

En chauffant avec du chlorure d'acétyle la tétrachlorobenzopinacone se transforme en tétrachlorobenzopinacoline:

$$\begin{matrix} 4.Cl.C_6H_4 \\ 4.Cl.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>COH-COH>\!\!\begin{matrix} C_6H_4.Cl.4 \\ C_6H_4.Cl.4 \end{matrix}$$

$$\downarrow$$

$$\begin{matrix} 4.Cl.C_6H_4 \\ 4.Cl.C_6H_4 \\ ?.Cl.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!\!C-C\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ C_6H_4.Cl.4 \end{matrix}$$

Par ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique elle se dédouble en trichlorotriphénylméthane et en acide parachlorobenzoïque:

$$\begin{matrix} 4.Cl.C_6H_4 \\ 4\ Cl.C_6H_4 \\ ?.Cl.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!\!C-C\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ C_6H_4.Cl.4 \end{matrix}$$

$$\downarrow (+\ KOH)$$

$$\begin{matrix} 4.Cl.C_6H_4 \\ 4.Cl.C_6H_4 \\ ?.Cl\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!\!CH + C\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ C_6H_4.Cl.4. \\ OK \end{matrix}$$

Ce trichlorotriphénylméthane, dans lequel la place d'un atome de chlore n'a donc pas été déterminée, se montra identique à un 4 4′ 4″ trichlorotriphénylméthane, obtenu du 4 4′ 4″ triaminotriphénylméthane (p. leucaniline):

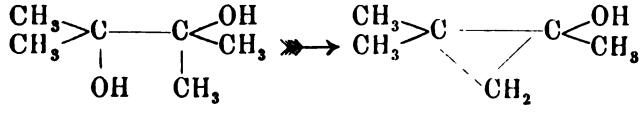
$$(4.NO_2.C_6H_4)_3CH \rightsquigarrow (4.NH_2.C_6H_4)_3CH \rightsquigarrow (4.Cl.C_6H_4)_3CH$$

L'identité de ces deux produits résulte des observations suivantes. Les deux produits ont le même point de fusion; après les avoir mêlés j'ai trouvé que le point de fusion était resté le même. L'examen cristallographique par M. Jaeger confirma l'identité complète des produits.

Par suite les atomes de chlore dans le trichlorotriphénylméthane, obtenu par décomposition de la tétrachlorobenzopinacoline, et de même dans celle-ci, se trouvent en position para. De ce résultat ressort qu'avant et après la transformation le noyau I est lié par le même atome de carbone; en acceptant l'exposé de M. Nef, nos conclusions seraient contraires aux résultats expérimentaux. Donc, l'exposé que M. Nef donne de cette transposition atomique intramoléculaire n'est pas exact.

Les explications, données pour la transition des α-glycols en aldéhydes, se classent en deux rubriques:

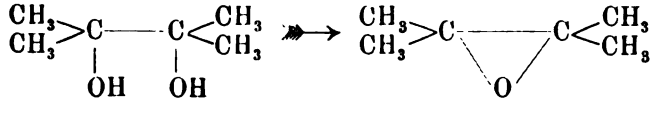
I. La formation d'eau a lieu de la sorte, que le groupe OH s'unit à un atome de H, attaché à un atome de carbone, par exemple:



[1]).

L'exposé de M. Nef dans le cas de la benzopinacoline se réduit à la fin à cette même déhydratation. Le but de cet exposé est de supprimer l'admission d'une transposition atomique intramoléculaire et d'accepter au lieu de cette transposition, des réactions soi-disant normales.

II. L'enlèvement d'eau se fait à tel point, que le groupe OH se lie avec l'atome de H du second groupe OH, par exemple:

1. 

[2]).

2. M. Nef écrit [3]): Es ist jetzt volkommen klar, dass

---

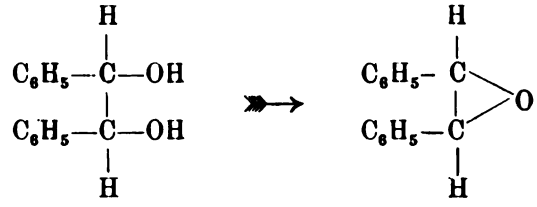
[1]) Couturier. Ann. chim. phys. [6] **26**, p. 434. — Erlenmeyer. Ber. **14**, p. 322. Note. — Zelinsky et Zelikow. Ber. **34**, p. 3251.

[2]) Erlenmeyer. Ann. de Liebig **316**, p. 84.

[3]) Ann. de Liebig **335**, p. 243.

diese Reaction (Umwandlung der 1.2-Glycole in Ketone), bei welcher eine Verschiebung der Hydroxyle eintritt, auf eine intermediaire Bildung von Alkylenoxyd zurückzuführen ist.

3.



[1]).

Selon ce dernier exposé il y a une transposition atomique intramoléculaire; cependant cette transposition n'est pas admise pour les glycols 1.2, mais pour les oxydes.

Pour la transposition de l'hydrobenzoïne en diphénylacétaldéhyde j'ai démontré, que l'explication sous I est inadmissible. Je croyais que ces résultats rendaient de même moins probable l'hypothèse d'un noyau triméthylénique dans la transition de la pinacone en pinacoline. Les résultats, obtenus dans les expériences décrites ici, m'ont encore confirmé dans mon opinion [2]). Naturellement il est impossible de donner une preuve directe, comme pour les α-glycols aromatiques; il me semble cependant, que cette théorie ne repose sur rien. Il me paraît en outre, que M. Nef lui-même a changé d'opinion quant à cette matière; tandis qu'il était jadis [3]) prêt à accepter comme probable l'existence d'un noyau triméthylénique, il accepte maintenant l'oxyde d'alkylène comme certain [4]) (voir le passage cité ci-dessus).

En faisant le résumé des résultats de mes recherches, je voudrais poser la règle suivante:

---

[1]) Erlenmeyer, Ann. de Liebig **316**, p. 84.

[2]) M.M. Werner et Grob (Ber. **37**, p. 2890) s'élèvent aussi, dans un mémoire récemment publié, contre l'admission d'un noyau triméthylénique.

[3]) Ann. de Liebig **318**, p. 38.

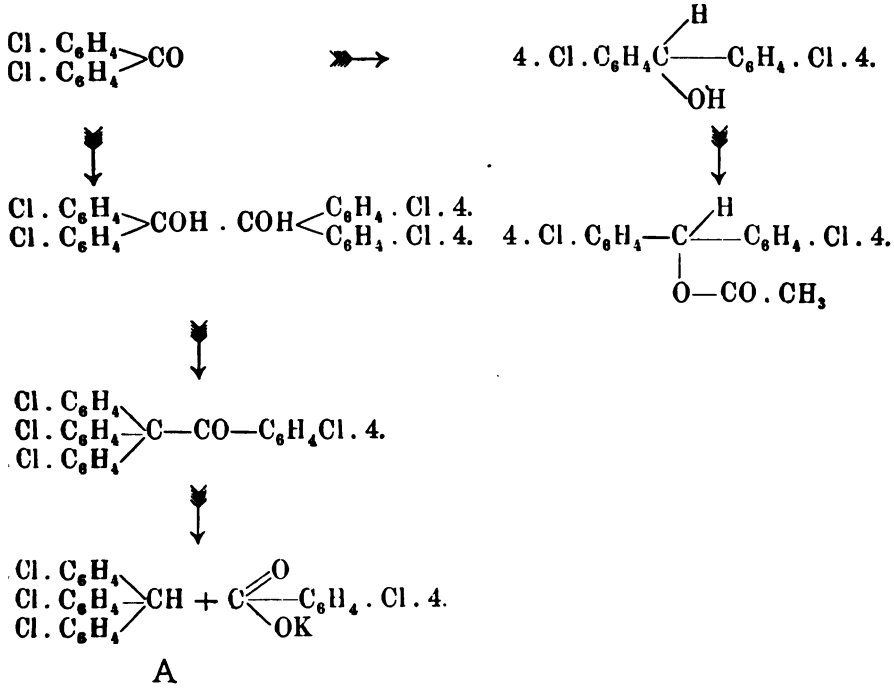
[4]) Du moins si M. Nef parle de tous les glycols 1.2, ce qui n'est pas tout à fait clair.

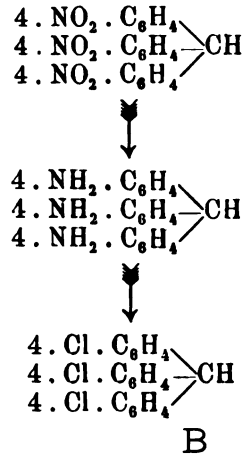
Dans la transition des glycols 1.2. en aldéhydes, une transposition intramoléculaire atomique véritable a lieu, qui ne peut être expliquée en acceptant des réactions intermédiaires normales; il n'est cependant pas encore décidé, si cette transposition atomique a lieu dans les glycols 1.2. eux-mêmes, ou si d'abord des oxydes se forment qui subissent alors une transposition atomique intramoléculaire.

Pour résoudre cette question M. Meerburg a fait à ma demande une série de déterminations de la vitesse de la réaction, dont les résultats se trouvent p. 131.

Ces recherches se continuent encore par M. Meerburg et moi-même.

La table intercalée donne le schéma de mes expériences:





A et B sont identiques.

Partie Expérimentale.

1. L'acide p. chlorobenzoïque.

L'acide p. chlorobenzoïque, nécessaire à la préparation de la 4. 4.' dichlorobenzophénone, fut obtenu par l'oxydation du p. chlorotoluène. D'abord, la méthode de M. EMMERLING [1]) et de M. ULLMANN [2]) fut suivie, c'est à dire: l'oxydation par le permanganate de potassium en solution étendue. Cette méthode offre pourtant certains désavantages: une partie considérable du chlorotoluène reste intacte; le rendement en acide p. chlorobenzoïque n'est que médiocre, et il faut oxyder en solution très étendue, ce qui rend nécessaire la manipulation de grands volumes de liquide; enfin en prenant une solution concentrée le rendement diminuait de beaucoup, j'en ai obtenu la certitude par différents essais.

En faisant usage d'une faible solution, le résultat suivant fut obtenu:

100 gr. de permanganate de potassium furent dissous dans 1.5 L. d'eau; cette solution fut chauffée à l'ébullition au bain-marie et au réfrigérant à reflux avec 50 gr. de p. chlorotoluène.

---

[1]) Ber. 8, p. 880.

[2]) Am. chem. Journ. 16, p. 535.

Après la décoloration 34 gr. de p. chlorotoluène furent retrouvés intacts, et 12.5 gr. de l'acide p. chlorobenzoïque furent obtenus, c'est-à dire plus de 60 pour 100 du p. chlorotoluène employé.

J'ai tâché de trouver une méthode par laquelle l'usage d'une aussi grande quantité de liquide pourrait être évitée et qui diminuerait en même temps la grande quantité de p. chlorotoluène qui restait intact et qui devait être regagné par distillation avec la vapeur d'eau; en même temps il s'agissait d'obtenir un meilleur rendement.

La cause du mauvais rendement pourrait se trouver dans la circonstance suivante; le p. chlorotoluène est insoluble dans l'eau, tandis que le p. chlorobenzoate de potassium s'y dissout. L'oxydation fut donc essayée dans un dissolvant du p. chlorotoluène; ce dissolvant se présenta dans l'acétone [1]). Une oxydation par le permanganate de potassium dans une solution dans l'acétone n'eut pas lieu, probablement à cause de la température trop basse. Il fallut donc abandonner cette méthode.

Après quelques essais j'ai obtenu de bons résultats par l'oxydation par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique assez fort. Ce mélange fut agité continuellement en le chauffant. Puisqu'il se formait beaucoup d'aldéhyde, et puisque l'acide p. chlorobenzoïque montrait une couleur jaune, il était nécessaire de continuer l'oxydation du produit obtenu, par le permanganate de potassium.

Un très bon rendement fut obtenu par la méthode suivante.

On introduisit dans un ballon à fond rond de 1 litre, surmonté d'un réfrigérant à reflux, un mélange de:

p. chlorotoluène	40 gr.
bioxyde de manganèse pulverisé	200 gr.
acide sulfurique dilué (densité = 1.55) . . .	280 c. c.

Ce mélange fut chauffé pendant une journée en agitant continuellement (au moyen d'un moteur); après le refroi-

---

[1]) Voir Sachs. Ber. **34**, p. 502.

dissement on y ajouta de l'eau; le tout fut filtré, et le précipitat chauffé à l'ébullition au réfrigérant à reflux au bain-marie avec un excès de soude caustique, en ajoutant une solution de permanganate de potassium. Après avoir fait bouillir pendant une journée (à la fin de laquelle le liquide doit encore contenir du permanganate de potassium) le contenu du ballon fut décoloré à l'alcool et filtré. On ajouta au filtratum de l'acide chlorhydrique, on lava le précipité, et l'on cristallisa dans l'alcool. L'acide p. chlorobenzoïque obtenu était absolument incolore et sans odeur, et il avait le point de fusion juste de 236°. Le rendement était théorique.

2. Réduction de la 4. 4'. dichlorobenzophénone.

La réduction peut avoir lieu de deux façons, ce qui dépend de la nature de l'agent réducteur:

a. Transformation en 4. 4.' dichlorobenzhydrol,

b. Transformation en 4. 4.' 4." 4.'" tétrachlorobenzopinacone.

a. 4. 4.' *dichlorobenzhydrol.*

$$Cl . C_6H_4 . CHOH . C_6H_4 . Cl.$$

La transformation de la benzophénone en benzhydrol a lieu:

1°. sous l'action de l'amalgame de sodium en solution alcoolique [1])

2°. par ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique en présence de zinc [2]).

J'ai fait usage de ces deux méthodes:

Réduction par l'amalgame de sodium.

10 gr. de dichlorobenzophénone furent suspendus dans 100 c. c. d'alcool et 10 c. c. d'eau. Lentement et en agitant fréquemment 240 gr. d'amalgame de sodium de 3 pour 100 y furent ajoutés. Ensuite on ajouta de l'eau, jusqu'à ce

[1]) Linnemann. Ann. de Liebig **133**, p. 6.

[2]) Zagoumenny. Ann. de Liebig. **184**, p. 174.

que les premières aiguilles se déposèrent à côté des plaques (dichlorobenzophénone non transformée), et l'on filtra promptement par un filtre durci. De l'eau et de l'acide chlorhydrique furent ajoutés au filtratum; le précipité formé fut filtré, lavé et cristallisé dans de l'alcool faible, ou dans de l'essence de pétrole. Point de fusion 94° [1]).

Le résidu, qui contient encore de la dichlorobenzophénone non-transformée, peut être traité de nouveau avec de l'amalgame de sodium.

Réduction en solution alcoolique de potasse caustique par le zinc.

Un mélange de:

4. 4.' dichlorobenzophénone . . .	5 gr.
potasse caustique.	5 gr.
alcool	50 c. c.

fut chauffé à l'ébullition pendant quelques heures avec de la poudre de zinc, (le liquide prenait une couleur foncée), puis filtré à chaud de l'excès de zinc, et le zinc lavé avec de l'alcool. De l'eau et de l'acide chlorhydrique furent ajoutés au filtratum, l'alcool fut chassé, pour la plus grande partie en chauffant, et le résidu fut cristallisé dans l'essence de pétrole. Des aiguilles jaunes se déposèrent qui furent obtenues à l'état pur en les recristallisant plusieurs fois dans de l'essence de pétrole et en y ajoutant du noir animal. Après l'évaporation les liqueurs-mères laissaient une quantité assez considérable de résine jaune; par suite le rendement en dichlorobenzhydrol fut assez mauvais. La formation de ces produits résineux paraît être causée principalement par l'action de la potasse caustique sur la dichlorobenzophénone. Lorsque celle-ci fut bouillie avec une solution alcoolique de potasse caustique le liquide se colora directement en brun très-foncé. Cette action ne fut pas examinée.

---

[1]) Tous les points de fusion ont été déterminés avec un thermomètre raccourci.

La première méthode, quoique exigeant plus de travail, est donc préférable à cause du meilleur rendement, et de la plus grande pureté du produit obtenu. Pour une troisième méthode voir p. 120.

Analyse:

0.1718 gr. donnèrent 0.3877 gr. de CO_2 et 0.0620 gr. de H_2O.
0.2294 gr. „ 0.2575 gr. d'AgCl.

Trouvé: C 61.54 %; H 4.01 %; Cl 27,73 %
Calculé pour $C_{13}H_{10}OCl_2$: „ 61.66 %; „ 3.95 %; „ 28.06 %

Purification de l'alcool.

Puisque l'alcool commercial se colore fortement en le chauffant avec de la potasse caustique, il est nécessaire de prendre de l'alcool pur pour l'expérience mentionnée ci-dessus. Pour obtenir cet alcool pur j'ai suivi d'abord la méthode de M. Waller [1]), recommandée par M. Lassar—Cohn dans son ouvrage: Arbeitsmethoden für Organisch-Chemische Laboratorien, 3e Edit. p. 112. De l'alcool absolu est agité avec du permanganate de potassium en poudre fine, jusqu' à ce que l'alcool ait pris une couleur rouge distincte; puis on laisse le liquide en repos pendant quelques heures jusqu' à la disparition de la couleur rouge. On ajoute du carbonate de calcium et on fractionne avec un tube à perles. Lorsque le distillatum ne se colore plus avec la potasse caustique l'alcool est recueilli; il vaut mieux ne pas distiller jusqu' au bout.

En effet l'alcool peut être obtenu pur de cette manière, mais le rendement est très mauvais; une grande partie doit être distillée avant que ce qui passe ne se colore plus avec une solution concentrée de potasse caustique. L'alcool qui distille d'abord, renferme beaucoup d'aldéhyde.

Il me parut probable que, l'aldéhyde pouvant être séparée par fractionnement de l'alcool, traité selon la méthode de M. Waller, la même chose pourrait se produire avec l'alcool

[1]) Chem. Zeit. 1890, p. 23.

commercial. En effet en distillant un alcool commercial, la première fraction seulement contient de l'aldéhyde. Cet alcool ne se colore plus par la potasse caustique; le rendement est meilleur; le traitement au permanganate de potassium rend donc l'alcool plus impur au lieu de l'améliorer [1].

Acétate de 4 . 4' . dichlorobenzhydrol.

$$Cl . C_6H_4—\underset{\underset{O—CO . CH_3.}{|}}{CH}—C_6H_4 . Cl$$

Un mélange de

dichlorobenzhydrol	5 gr.
anhydride acétique	15 „
acétate de sodium fondu.	15 „
acide acétique cristallisable	15 „

fût bouilli pendant un jour, puis versé dans l'eau. Un liquide huileux fut obtenu, qui ne se solidifia guère d'abord, et qui se séparait toujours à l'état liquide des dissolvants, dans lesquels il était très-facile à dissoudre. Après plusieurs mois l'acétate se solidifia tout à coup. Il fut recristallisé dans l'alcool méthylique, dissolvant qui semble peu propre à ce but, mais dans tous les dissolvants neutres le produit est si facilement soluble, qu'on ne put obtenir de bons cristaux. De l'alcool méthylique le produit cristallisa à froid en cristaux bien formés, avec un point de fusion de 43°.5.

Analyse.

0,6025 gr. furent bouillis avec 25 c.c. d'une solution alcoolique de soude caustique; après la saponification 7.0 c.c. d'une solution d'acide oxalique $^1/_{10}$ N furent nécessaires pour neutraliser le liquide; 10 c.c. de la solution alcoolique de soude caustique = 11.1 c.c. de la solution d'acide oxalique.

Trouve 14.83 % d'acétyle.
Calculé 14.57 % „

---

[1]) Le résultat que j'ai obtenu est conforme à celui qui a été obtenu par M. Moritz Kelt, Chem. Centr. Bl. 1904. II. p. 670.

b. 4 . 4′ . 4″ . 4‴ . Tétrachlorobenzopinacone.
$(4 . Cl . C_6H_4)_2 COH . COH (C_6H_4Cl . 4.)_2$

Pour transformer la dichlorobenzophénone en tétrachlorobenzopinacone la méthode de M.M. Ciamician et Silber [1]) fut suivie; ils ont transformé la benzophénone en benzopinacone par l'alcool sous l'influence de la lumière solaire. 20 Gr. de dichlorobenzophénone et 60 c.c. d'alcool absolu furent exposés en tube scellé au soleil. Après 5 jours d'exposition au soleil les plaques de la dichlorobenzophénone avaient disparu, et fait place à une petite quantité d'aiguilles. (Ces aiguilles s'effleurirent à l'air, évidemment elles contenaient donc de l'alcool de cristallisation.) Tout le contenu du tube fut alors versé dans l'eau, le précipité fut lavé, séché, dissout à chaud dans le benzène et précipité par l'essence de pétrole. Les cristaux obtenus avaient donné avec du benzène une combinaison moléculaire. Afin de les purifier ils furent recristallisés dans l'essence de pétrole, pt. d'éb. 80°—100°. Le rendement fut de 17 gr.

Le liquide mère donna à l'évaporation une résine jaunâtre, d'où il fut impossible d'obtenir aucun corps cristallisé.

La tétrachlorobenzopinacone se fond à 175°, ou plutôt elle se dédouble à cette température, car, lorsque j'eus déterminé le point de fusion, et qu'après la solidification je voulus le déterminer une seconde fois avec le même tube, le point de fusion était plus bas. Evidemment une décomposition avait eu lieu. Pour étudier ce phénomène, une plus grande quantité fut fondue, et la température fut maintenue pendant 10 minutes à 175°. Le produit obtenu ainsi fut dissout dans l'alcool; après refroidissement il en cristallisait des plaques; après une nouvelle recristallisation dans l'alcool un corps fut obtenu avec un point de fusion de 147°.5, le point de fusion de la 4 . 4′ . dichlorobenzophénone.

En précipitant par l'eau les liquides-mères alcooliques on obtint un produit, qui fut épuisé à l'essence de pétrole

---

[1]) Ber. **33**, p. 2912; **34**, p. 1537.

chaude. Après refroidissement de longues aiguilles se cristallisèrent, qui avaient, après recristallisation, un point de fusion de 94°.5, c. à. d. le point de fusion du 4. 4.' dichlorobenzhydrol. La décomposition avait eu lieu selon l'équation:

$$(Cl.C_6H_4)_2C\begin{matrix}/O-H\\ \\ \\ \end{matrix}\!\!\!

à froid avec l'essence de pétrole, et celle-ci évaporée. Après l'évaporation une masse visqueuse fut obtenue qui fut chauffée à l'ebullition pendant quelque temps avec une solution alcoolique de potasse caustique. Puis on ajouta de l'eau; le précipité qui se forma fut filtré, lavé et cristallisé dans l'essence de pétrole. Il avait un point de fusion de 94°, c. à d. le même que le 4. 4.' dichlorobenzhydrol.

L'ébullition avec de l'acide acétique a donc produit la même décomposition que le chauffage seul.

Une méthode pour la préparation du 4. 4.' dichlorobenzhydrol résulte de ces recherches; lorsqu'une solution de 4. 4.' dichlorobenzophénone dans l'acide acétique est chauffée à l'ébullition avec du zinc, le 4. 4.' dichlorobenzhydrol se forme. Je m'en suis assuré par un essai.

Analyse:

0.1889 gr. donnèrent 0.4279 gr. CO_2 et 0.0629 gr. H_2O,
0.2376 „ „ 0.2705 „ d'Ag Cl

Trouvé: C 61.77 %; H 3.69 %; Cl 28.15 %.

Calculé pour $C_{26}H_{18}O_2Cl_4$: C 61.90 %; H 3.57 %; Cl 28.17 %

Poids moléculaire: 1.5860 gr. dans 12.32 gr. de benzène. Élévation du point d'éb. 0°.700.

Trouvé: 491.
Calculé: 504.

La tétrachlorobenzopinacone forme des combinaisons moléculaires avec différents dissolvants; j'ai isolé celles-ci avec l'alcool méthylique, le benzène et le toluène.

Détermination de l'alcool méthylique de cristallisation.

2.0388 gr. chauffés à 100° ⟶ 1.7892 gr.

Trouvé: 12.2 % CH_3OH.

Calculé pour $(ClC_6H_4)_2$ COH . COH $(C_6H_4Cl)_2$. 2 CH_3OH: 11.3 % CH_3OH

Détermination du benzène de cristallisation.

0.8288 gr. chauffés à 100° ⟶ 0.7166 gr.

Trouvé: 13.53 % C_6H_6

Calculé pour $(ClC_6H_4)_2$ COH . COH $(C_6H_4Cl)_2$. C_6H_6: 13.39 % C_6H_6

Détermination du toluène de cristallisation.

1.3057 gr. chauffés à 100° ⟶ 1.1053 gr.

Trouvé: 15.35 % $C_6H_5CH_3$.

Calculé pour $(ClC_6H_4)_2$ COH . COH $(C_6H_4Cl)_2$. $C_6H_5CH_3$: 15.48 % $C_6H_5CH_3$

3. 4. 4.′ 4.″ 4.‴ Tétrachlorobenzopinacoline.
$(ClC_6H_4)_3\ C—CO\ .\ C_6H_4Cl.$

La transformation de la tétrachlorobenzopinacone en tétrachlorobenzopinacoline a lieu par l'action du chlorure d'acétyle.

Un mélange de:

tétrachlorobenzopinacone . .	10 gr.
chlorure d'acétyle	15 g.,

fut chauffé en tube scellé à une température de 100° pendant une journée. Après refroidissement presque toute la tétrachlorobenzopinacoline s'était déposée à l'état cristallisé. Après l'ouverture [1]) du tube le liquide quelque peu coloré fut séparé des cristaux. Ceux-ci furent lavés avec de l'eau, séchés et recristallisés dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'essence de pétrole, pt. d'éb. 80°—100°.

La 4 . 4′ . 4″ . 4‴ . tétrachlorobenzopinacoline a un point de fusion de 194°.

Du liquide contenant le chlorure d'acétyle encore une petite quantité de tétrachlorobenzopinacoline fut obtenue par la précipitation avec de l'eau et par cristallisation.

Dans l'acide acétique elle cristallise en plus grands cristaux bien formés, mais, ce qui est bien remarquable, ceux-ci se coloraient toujours en jaune, couleur qui fonçait avec le temps. Ce phénomène fut observé de même en employant un acide acétique qui avait été chauffé avec de l'acide chromique et distillé dans un appareil tout en verre, en rejetant les fractions de tête et de queue. Par cristallisation dans l'acide acétique marque „Kahlbaum", le produit restait cependant parfaitement incolore, même après quelques jours.

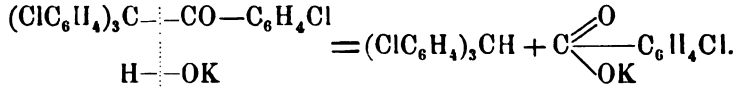
---

[1]) En ouvrant le tube par une journée chaude il est nécessaire de commencer par bien refroidir le tube dans l'eau froide, autrement le dégagement de l'acide chlorhydrique est si violent, que la plus grande partie du liquide est projetée hors du tube.

Analyse.

0.2515 gr. donnèrent 0,5912 gr. CO_2 et 0,0763 gr. H_2O.
0,2104 gr. „ 0,2478 gr. d'AgCl.
Trouvé: C 64,14%; H 3,37%; Cl 29,13%.
Calculé pour $C_{26}H_{16}OCl_4$: „ 64,19%; „ 3,29%; „ 29,21%.

4. Dédoublement de la 4.4'.4".4'". tétrachlorobenzopinacoline en 4.4'.4". trichlorotriphénylméthane et en acide p-chlorobenzoïque.



Un mélange de

tétrachlorobenzopinacoline	5 gr.,
potasse caustique.	5 gr.,
alcool pur (voir p. 116)	100 c.c.,

fut chauffé à l'ébullition pendant deux heures [1]). Puis le contenu du ballon fut versé dans l'eau, l'alcool chassé au bain-marie, et le résidu filtré. Résidu A, filtratum B.

Le résidu A fut lavé, filtré, desséché et cristallisé dans l'essence de pétrole. Point de fusion 92°.

Il est remarquable que ces cristaux deviennent opaques, parfois dans une journée, parfois dans quelques semaines; l'on voit alors le procès avancer lentement dans le cristal. Quelques fois pourtant les cristaux restent limpides. Le point de fusion des cristaux troubles n'a pas changé.

Le rendement est de 3.5 gr. (théorie 3.6 gr.).

En faisant usage d'un alcool impur, contenant de l'aldéhyde, le produit prenait une couleur brun foncé; il était alors nécessaire d'ajouter du noir animal au dissolvant.

Analyse.

0,1875 gr. donnèrent 0,4494 gr. CO_2 et 0,0643 gr. H_2O.
0,2830 gr. „ 0,3490 gr. d'AgCl.
Trouvé: C 65,61%; H 3,74%; Cl 30,43%.
Calculé pour $C_{19}H_{13}Cl_3$: „ 65,32%; „ 4,20%; „ 30,64%.

---

[1]) Zagummenni, Chem. Centr. Blatt, 1881, p. 150.

L'examen cristallographique par M. Jaeger a donné les résultats suivants. De l'essence de pétrole cette combinaison se dépose en beaux cristaux incolores et translucides à un haut degré. Ils ont la forme de prismes courts et épais. Après quelque temps cependant ils deviennent opaques; peut-être s'agit-il ici d'une polymorphie ou pseudo-symétrie, ce qui n'a pas encore été examiné plus amplement.

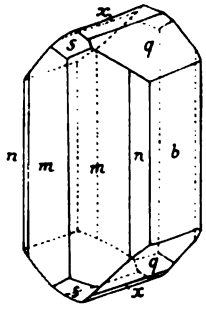


Fig. 1.
4.4'.4''. Trichlorotriphénylméthane.

Rhombique-bipyramidal.

Les paramètres sont:

$$a : b : c = 0{,}5904 : 1 : 0{,}9261.$$

Les formes observées sont:

$m = \{110\}$; $q = \{011\}$; $b = \{010\}$;
$n = \{130\}$; $x = \{012\}$; $s = \{102\}$.
Fig. 1.

Angles mesurés et calculés:	trouvé	calculé
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	61°7'	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	85°36'	—
$m : b = (110) : (010) =$	59°27'	59°26½'
$b : q = (010) : (011) =$	47°12'	47°12'
$m : q = (110) : (011) =$	69°45'	69°47½'
$q : x = (011 : (012) =$	17°57'	17°57½'
$x : x = (012) : (0\bar{1}2) =$	49°42'	49°41½'
$m : n = (110) : (130) =$	30°2'	30°0'
$n : b = (130) : (010) =$	29°25'	29°27'
$m : s = (110) : (102) =$	58°5'	57°54'
$s : x = (102) : (012) =$	44°22'	44°26'
$x : m' = (012) : (\bar{1}10) =$	77°33'	77°40'
$s : q = (102) : (011) =$	54°42'	54°44'

Le plan de clivage complet est $\{110\}$.

Les propriétés optiques des cristaux sont très-remarquables; elles se prêtent surtout à l'identification de cette combinaison. L'image interférentielle obtenue dans la lumière polarisée

convergeante présente, dans l'huile d'olive comme milieu d'immersion, l'aspect de la figure 2.

A première vue elle ressemble à l'image des minéraux uniaxes à polarisation rotatoire, taillés perpendiculairement à l'axe optique. Cependant, en retournant le porte-objet, les bras de la croix noire s'ouvrent, en se mouvant en direction inverse jusqu'à la position diagonale, dans laquelle l'on aperçoit quatre hyperboles diamétrales, qui se croisent partiellement, et dont deux qui sont opposées sont rouges, les deux autres bleues. Dans la positon normale de la figure, les anneaux ne sontpas des cercles parfaits; ils montrent plutôt des discontinuités, des points d'inflexion chaque fois qu'ils touchent les bras de la croix noire, là où les rayons violets sont visibles.

Dans la position diagonale, les quadrants alternes de l'image axiale sont par paires diamétrales de couleur jaune-clair aux minces anneaux rouge-brunâtre et violets, et de couleur bleu-clair aux cercles roses. Le centre de l'image reste jaune, mais on aperçoit dans les deux quadrants bleus, mentionnés ci-dessus, deux points rouges, et de même façon dans les deux autres quadrants deux point bleus, qui prouvent très nettement le croisement des plans axials pour les rayons bleus et rouges.

Le plan des axes pour les rayons violets, bleus et verts est {001}, pour les rayons moins réfrangibles {010}, tandis que pour les rayons jaunes, la substance est presque uniaxe. La bissectrice aiguë est la normale à {100}.

Le caractère de la double réfraction est négatif; en faisant usage de verres colorés, on voit que l'angle des axes est très petit pour toutes les couleurs du spectre, en sorte que les cristaux sont à peu près uniaxes.

En tenant compte des angles d'extinction, les cristaux se comportent tout à fait normalement.

Au filtratum B (p. 122) on ajouta de l'acide chlorhydrique; le précipité fut lavé et cristallisé dans l'alcool. Point de fusion 236°, c'est-à-dire le même que celui de l'acide p. chlorobenzoïque. Rendement 1. 2 gr. (théorie 1.6 gr.).

5. 4.4'.4''.Trinitrotriphénylméthane.

$(NO_2 . C_6H_4)_3CH$.

La nitration du triphénylméthane a été exécutée par M.M. Hemilian [1]), E. et O. Fischer [2]) et Maur [3]). M. Hemilian dissout le triphénylméthane à froid dans l'acide azotique fumant; puis il verse la masse dans l'eau. Il se précipite une huile visqueuse jaunâtre, d'où le produit résineux fut extrait par le chloroforme; le corps nitré se sépara sous forme d'une poudre jaune clair. Point de fusion 206°. Le rendement n'est pas mentionné.

M.M O. et E. Fischer ajoutent peu à peu le triphénylméthane finement pulverisé à l'acide azotique bien refroidi (densité = 1.5); ils chauffent ensuite lentement pour faire dissoudre le tout, versent la solution dans l'eau, et chauffent à l'ébullition le précipité avec de petites quantités d'acide acétique cristallisable; le produit nitré impur se fond, et passe en partie en solution, tandis que le reste se transforme en une poudre cristalline très-fine. Cette poudre est filtrée, lavée à l'acide acétique, et cristallisée dans l'acide acétique, ou le benzène. Point de fusion 206°—207°. M.M. O. et E. Fischer n'ont pas mentionné le rendement.

M. Maur dissolvait 100 gr. de triphénylméthane dans 180 gr. d'acide azotique réel à 5°—10° en remuant continuellement; il abandonnait à la température ordinaire le mélange, qui donnait un dépôt de cristaux. Puis il ajouta de la glace, et versa dans l'eau. Le précipité fut traité comme celui de M.M. Fischer; comme chez eux le produit se fondit, et se transforma en une poudre jaune; cristallisé dans le benzène le produit se fondit à 206°—207°. Rendement 50 gr.

Moi, j'ai executé la nitration en ajoutant le triphényl-

---

[1]) Ber. 7, p. 1203.

[2]) Ann. de Liebig **194**, p. 254.

[3]) Inaug. Diss. Ueber einige Derivate des Triphenylmethans und Trinitrotriphenylmethans, Tübingen 1896.

méthane à l'acide azotique réel en agitant avec soin et en refroidissant. Il me parut que l'influence du refroidissement sur le rendement du produit nitré était des plus grandes.

5 gr. de triphénylméthane furent dissous dans 30 gr. d'acide azotique réel en refroidissant avec de l'eau glacée, après quoi la solution fut versée dans l'eau. Le précipité fut lavé, filtré à la trompe, et chauffé à l'ébullition avec de l'acide acétique. La masse se fondit, et se transforma en une poudre fine. Cette poudre fut filtrée à la trompe, lavée avec de l'acide acétique bouillant, et cristallisée dans le benzène. Le point de fusion fut trouvé à 212° $^1/_2$ c. à d. plus élevé, que M.M. les auteurs nommés en dernier lieu ne l'avaient donné. Le rendement était mauvais; je n'ai obtenu que 1 gr. à l'état pur.

Lorsque le triphénylméthane fut introduit dans l'acide azotique, un son aigu se fit entendre, tandis qu'au point de contact l'acide azotique se colora. L'action était donc très violente; peut-être une oxydation avait-elle lieu? [1]) J'ai tâché de modérer cette action en refroidissant davantage, espérant en même temps améliorer le rendement. Consécutivement j'ai refroidi avec: de la glace et du sel marin, de la glace et du chlorure de calcium cristallisé, et de l'acide carbonique et de l'éther. Le rendement augmentait avec l'abaissement de la température. En refroidissant avec l'acide carbonique et l'éther j'ai obtenu de 10 gr. de triphénylméthane 6 gr. de trinitrotriphénylméthane. A cause de la faible solubilité à cette basse température, il était nécessaire de prendre une plus grande quantité d'acide azotique, à savoir onze fois le poids du triphénylméthane. L'acide azotique fut refroidi, jusqu'à ce qu'il se déposât à l'état solide contre la paroi du ballon; puis le triphénylméthane y fut ajouté par très petites quantités, en agitant avec soin. Il est nécessaire de bien agiter sans cesse, autrement le triphénylméthane qui n'est pas encore dissout, s'amasse à la surface,

---

[1]) Comp. SMITH. Am. chem. Journ. **19**, p. 702.

s'y échauffe, et y produit une action violente avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Le contenu du ballon est versé dans l'eau, le précipité lavé, et bouilli avec de l'acide acétique. Par cette opération le produit nitré brut ne fond plus, mais forme directement une masse cristalline, qui doit être bouillie soigneusement avec de l'acide acétique, et cristallisée dans le benzène. Point de fusion 212.°5.

6. 4. 4.' 4." Trinitrotriphénylcarbinol.

$(NO_2 . C_6H_4)_3$ COH.

M.M. O. et E. Fischer [1]) ont été les premiers à préparer le trinitrotriphénylcarbinol par l'oxydation du trinitrotriphénylméthane. Ils dissolvent celui-ci dans 50 fois sa quantité d'acide acétique cristallisable, ils refroidissent jusqu'à 50° et ajoutent un excédant d'acide chromique. Lorsqu'on ajoute de l'eau le carbinol se précipite; ce précipité est lavé, desséché, et cristallisé dans le benzène. Point de fusion 171°—172°. M. Maur [2]) a répété cette expérience, mais il a obtenu un produit, qui fondit à 189° et non à 171°—172°. Il obtint ensuite le produit au point de fusion 171°—172° en oxydant d'une manière un peu différente.

M.M. Fischer et Schmidt [3]) et aussi M. Gomberg [4]) donnent comme point de fusion 189°. J'ai suivi la méthode de M.M. Fischer et j'ai obtenu un produit, qui après la cristallisation dans le benzène se fondit à 193° [5]).

Selon M.M. Fischer et Schmidt le trinitrotriphénylcarbinol donne une combinaison moléculaire avec une demi-molécule de benzène, ce que je ne puis pas affirmer. Les cristaux, que j'ai obtenus d'une solution bouillante, de même que d'une solution froide, restent parfaitement clairs après avoir été chauffés pendant des heures à 150°.

---

[1]) Ann. de Liebig. **194**, p. 255.

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. Farben u. Textil chemie III p. 4.

[4]) Ber. 37 p. 1639.

[5]) Voir l'exposé de M.M. E. et O. Fischer qui vient de paraître Ber. **37**, p. 3355.

L'examen cristallographique par M. Jaeger a donné les résultats suivants. La combinaison est monoclinique-prismatique, les paramètres sont: [1])

$$a : b : c = 1.4825 : 1 : 2.9474 \quad \beta = 54°12'.$$

Le corps forme de très-petits cristaux, pas bien formés et très-luisants, d'une couleur jaune-clair pâle. Ordinairement ils sont allongés parallèlement à l'axe c; aussi ils sont également développés parallèlement à l'axe a. Après recristallisation dans le benzène les formes observées sont:

$m = \{110\}$ et $q = \{011\}$, également fortes; $c = \{001\}$, très mince, mais bien mesurable.

Les angles mesurés varient pour différents cristaux jusqu' à 30'.

Angles observés et calculés.	Observé.	Calculé.
$c : q = (001) : (011) =$	67°18'	—
$m : q = (\bar{1}10) : (011) =$	55°36'	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	100°29'½	—
$m : q = (110) : (011) =$	32°6'	31°24'
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	79°30'½	79°30'½
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	45°24'	45°24'
$c : m = (001) : (110) =$	69°14'	68°2'

Fig. 3.
4.4'.4". Trinitrotriphénylcarbinol.

L'angle d'extinction sur les faces de m est d'environ 38°½ à l'axe verticale.

L'état des cristaux ne permettait pas des recherches optiques plus étendues.

7. 4.4'.4". Triaminotriphénylméthane. $(NH_2 . C_6H_4)_3CH$.

C'est principalement la méthode de M. Fischer (l. c.) qui fut suivie. Le trinitrotriphénylméthane fut chauffé à l'ébul-

[1]) Voir Ber. 37, p. 3357.

lition avec de l'acide acétique, en ajoutant de petites quantités de poudre de zinc. Ce procédé fut continué jusqu' à ce que le liquide, d'abord rougeâtre, fût à peu près décoloré. Alors on ajouta de l'eau, on filtra et l'on précipita avec de l'ammoniaque le triaminotriphénylméthane, qui fut filtré, lavé, desséché sous pression, dissout dans de l'acide chlorhydrique, et précipité à l'état de chlorhydrate avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le précipité fut filtré à la trompe, recristallisé dans de l'acide chlorhydrique dilué, si une répétition était nécessaire et dissout dans l'eau; le triaminotriphénylméthane fut précipité par l'ammoniaque, filtré, lavé, pressé jusqu' à ce que le produit fût aussi sec que possible et cristallisé dans l'alcool absolu. D'une solution concentrée il se formait des plaques minces; d'une solution diluée au contraire des plaques assez solides se déposèrent.

Le point de fusion du 4.4".4'. triaminotriphénylméthane fut examiné avec une attention spéciale, puisque la littérature en donne différents. M. Fischer [1]) donne ± 148°, M. Graebe [2]) ± 180°, M. Bernthsen [3]) 203°. Selon une communication privée à M. Franchimont, c'est par suite des résultats obtenus dans son laboratoire, que M. Bernthsen attribue maintenant à ce corps le point de fusion de 203°, au lieu de 148°.

Le point de fusion que j'ai trouvé (202°$^1/_2$) est entièrement conforme à celui qui a été obtenu par M. Bernthsen; celui de M. Fischer est donc inexact [4]).

Par l'aimable entremise de M. Franchimont je reçus les deux produits suivants: le p. triaminotriphénylméthane de la fabrique de Kalle u. Co., Biebrich am Rhein, et le chlorhydrate de p. triaminotriphénylméthane des Farbwerke vorm. Meis-

[1]) Ber. 15, p. 676.

[2]) Ber. 12. p. 2241.

[3]) Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.

[4]) Selon une communication qui vient de paraître (Ber. 37, p. 3357). M. Fischer admet maintenant 207° comme point de fusion de la p-leucaniline.

TER, LUCIUS u. BRÜNING, Hoechst am Main. Le premier montra directement le point de fusion que j'avais trouvé; du second, le triaminotriphénylméthane fut précipité par l'ammoniaque; après recristallisation dans l'alcool absolu il avait aussi le même point de fusion.

8. 4.4'.4''.Trichlorotriphénylméthane.
$(Cl.C_6H_4)_3CH$.

Le triaminotriphénylméthane fut dissout dans l'acide chlorhydrique et diazoté en refroidissant par l'eau avec une solution de nitrite de sodium; le liquide fut versé dans une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique. Le dégagement de gaz fini, le précipité fut filtré à la trompe. La filtration ne pouvait être continuée jusqu'au bout, à cause de la mousse épaisse, qui couvrait la masse. Alors la méthode recommandée par M. LASSAR COHN [1]) a rendu de bons services; en arrosant la masse avec un peu d'éther, l'écume disparaissait à l'instant même et l'achèvement de la filtration était des plus faciles. Le précipité fut alors épuisé avec de l'essence de pétrole, et la solution lavée avec une solution d'un alcali. L'essence de pétrole évaporée, il restait dans le ballon une masse brune et tenace, qui ne se cristallisait point. Après dissolution dans l'alcool et évaporation, des cristaux furent obtenus en même temps que de petites gouttes huileuses. Les cristaux furent recristallisés plusieurs fois dans l'alcool, en ajoutant du noir animal. La manipulation était bien difficile et de longue durée. Les cristaux obtenus de cette façon étaient jaunes; ils ne devenaient pas incolores par recristallisation. Un produit tout à fait incolore fut obtenu par distillation sous pression réduite. A 16 m.m. le corps bouillait à environ 240° (la température ne put être constatée avec précision, à cause de la petite quantité). Point de fusion 92°.

[1]) Arbeitsmethoden für org. chem. Lab. 3e édition, p. 203.

Le rendement en trichlorotriphénylméthane était mauvais. En changeant les conditions, il était impossible d'obtenir un meilleur rendement. Le remplacement du chlorure cuivreux par la poudre de cuivre de GATTERMANN [1]) ne produit non plus d'amélioration.

Ce trichlorotriphénylméthane était absolument identique à celui qui est obtenu par le dédoublement de la tétrachlorobenzopinacoline. Ils ont le même point de fusion; après les avoir mêlés j'ai trouvé que le point de fusion était resté le même.

Par ses recherches cristallographiques M. JAEGER a de même constaté l'identité complète des deux produits.

Les propriétés optiques sont les mêmes.

Angles mesurés.

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 61°12'$$
$$m : q = (110) : (011) = 69°39'$$
$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = 85°41'$$

Sur la transformation de la 4.4.'4.''4.''' tétrachlorobenzopinacone en 4.4.'4.''4.''' tétrachlorobenzopinacoline et sa vitesse.

Elaboré PAR *M.* P. A. MEERBURG.

Dans le mémoire précédent, M. MONTAGNE a discuté la transformation de la tétrachlorobenzopinacone en tétrachlorobenzopinacoline. Cette transformation a lieu relativement en peu de temps, quand on chauffe la solution de la pina-

---

[1]) Ber. 23, p. 1218.

conc dans le chlorure d'acétyle en tube scellé. Après avoir été chauffée à la température de l'eau bouillante durant 24 heures, la pinacoline se cristallise, quand on laisse refroidir la solution. C'était une solution de quantités égales de la pinacone et du chlorure d'acétyle. A une température moins élevée (p. e. 30°) cette transformation a lieu plus lentement, d'ailleurs la pinacoline cristallise partiellement à mesure qu'elle se forme, comme je l'ai observé pour une solution de 4.547 gr. de la pinacone dans 44.57 gr. du chlorure d'acétyle.

On peut se demander de quel ordre est cette réaction? Si par une transposition atomique intramoléculaire chaque molécule de la pinacoline se forme directement d'une molécule de la pinacone, la réaction est naturellement monomoléculaire; si la réaction a lieu entre deux molécules, la réaction est bimoléculaire, etc. Mais aussi il est possible que la réaction ait lieu en plusieurs phases, de sorte qu'il se forme des produits intermédiaires.

Le but de mes recherches était de résoudre cette question; voici les résultats de mes expériences. La transformation d'une pinacone en pinacoline a lieu, comme on le croit généralement à l'aide d'un produit intermédiaire, l'α. pinacoline, de sorte que la réaction est:

$$\text{pinacone} \rightarrow \alpha \text{ pinacoline} \rightarrow \beta \text{ pinacoline.}$$

Supposons que la réaction soit: $P \rightarrow \beta P$ [1] . (1)

Nous avons alors la formule:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$$

Dans cette formule k est une constante, A signifie la concentration initiale de P et X la concentration de β P à chaque moment t.

---

[1]) Dans les déductions suivantes P signifie la pinacone; α P et β P signifient l'α pinacoline et la β pinacoline.

Supposons que la transformation ait lieu en passant par des produits intermédiaires, p. e.

$$P \rightarrow \alpha P \rightarrow \beta P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Supposons aussi que chaque phase de cette réaction soit monomoléculaire.

Quant à la réaction (1), si l'on détermine à un certain moment la quantité de P, on connaît aussi la quantité de βP et la valeur réciproque. Il n'en est pas ainsi à la réaction (2), et dans ce cas on ne peut appliquer une formule comme:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$$

dans laquelle A serait la concentration initiale de P et x la quantité de βP, formé au moment t. Quand on veut calculer la valeur de k en appliquant cette formule, on ne trouve plus de valeur constante [1]).

Si la réaction (1) a lieu, on a

$$x = A\left(1-e^{kt}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

de sorte que la quantité de βP est déterminée à chaque moment; si au contraire la réaction (2) a lieu, on a

$$x = A\,\frac{k_2\left(1-e^{-k_1 t}\right) - k_1\left(1-e^{-k_2 t}\right)}{k_2-k_1} \quad . \quad . \quad (4)$$

Dans cette formule [2]) k_1 et k_2 sont les constantes des réactions $P \rightarrow \alpha P$ et $\alpha P \rightarrow \beta P$.

Comme je le disais ci-dessus, le but de mes recherches était de résoudre la question, si la réaction a lieu selon (1) ou (2). Il suit de ce que je disais plus haut, que l'on peut

---

[1]) Voyez: Schreinemakers, Chemisch Weekblad I 523 (1904).

[2]) Voyez: Schreinemakers, l. c.

résoudre cette question à l'aide de la formule (3). Cependant il ne faut pas oublier que dans cette formule x est la concentration de β P, et que cette concentration doit être déterminée directement et ne peut pas être déduite d'une détermination de P. Car si l'on agissait de cette manière, on admettrait d'avance qu'il n'y a pas de produits intermédiaires.

Quand on trouve par le calcul, à l'aide de la formule $k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$, une valeur constante pour k, la conclusion est permise, que la réaction est intra-et monomoléculaire. Si l'on ne trouve pas de valeur constante, la réaction peut être intramoléculaire et peut avoir lieu bi-ou trimoléculairement. Dans ce cas on sait que l'on a des formules connues. Mais il peut y avoir une autre cause pour que cette valeur de k ne soit pas constante, à savoir qu'un produit intermédiaire se forme et qu'une réaction (2) a lieu.

Pour le constater la formule (4) pourrait nous servir. On devrait examiner si la quantité doseé de β P à chaque moment est d'accord avec la valeur de x, calculée à l'aide de la formule (4).

Ce n'est que par le dosage du produit final qu'on peut résoudre la question; en premier lieu il faut donc avoir une méthode assez correcte pour doser ce produit.

Le dosage de la β-pinacoline formée se base sur sa décomposition quantitative par une solution alcoolique de potasse caustique en trichlorotriphénylméthane et en acide parachlorobenzoïque. Après nombre d'efforts infructueux, j'ai obtenu des résultats très satisfaisants d'après la méthode suivante.

Supposons que nous ayons des quantités définies de la pinacone et de la β-pinacoline, qui sont dissoutes dans le chlorure d'acétyle. Cette solution est diluée avec beaucoup d'eau froide; toutes les deux, étant insolubles dans l'eau, se précipitent, tandis que le chlorure d'acétyle se transforme en acide chlorhydrique et en acide acétique. La solution

est ensuite neutralisée avec de l'alcali caustique. Les deux corps insolubles sont alors filtrés et lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis séchés sur le filtre à 105° et dissous dans l'alcool absolu. Enfin on ajoute une quantité définie d'une solution alcoolique de potasse caustique de titre connu, et l'on chauffe à peu près dix minutes au bain-marie; la pinacoline se dédouble en trichlorotriphénylméthane et en para-chlorobenzoate de potassium. On dose l'alcali qui n'est pas entré en réaction au moyen d'une solution d'acide oxalique $^1/_{20}$ (indic. phénolphtaléine). L'alcali disparu est la mesure de la β-pinacoline formée.

Les dosages faits par la méthode décrite donnent les meilleurs résultats, comme l'indiquent les dosages suivants.

Pris: 0.5588 gr. de la pinacoline et 0.1090 gr. de la pinacone.
Trouvé: 0.5618 „ „ „ „

Pris: 0.1986 gr. de la pinacoline et 0.2684 gr. de la pinacone.
Trouvé: 0.1998 „ „ „ „

Les déterminations à 70° de la vitesse de transformation furent exécutées de la manière suivante.

Du chlorure d'acétyle fut versé dans un petit tube que je scellai ensuite à la lampe; ce tube fut pesé, rempli et vide. Un autre tube contenait une quantité connue de la pinacone. Les deux petits tubes furent introduits dans un tube plus grand, qui fut scellé à la lampe. En agitant fortement les petits tubes se cassèrent et la pinacone put se dissoudre dans le chlorure d'acétyle. Le tube fut ensuite chauffé au bain-marie à 70°; la pinacone était dissoute en dix minutes. Après un temps défini le tube fut retiré du bain et exposé directement à une température de —20°, pour faire cesser la réaction; la plus grande partie de la pinacone et de la pinacoline formée cristallisait à cette température. Enfin le tube fut ouvert et la quantité formée de la β-pinacoline fut dosée de la manière décrite.

Sous des conditions absolument égales une série de déterminations furent faites; les poids de la pinacone et du chlorure d'acétyle étaient toujours dans le même rapport:

0.8100 gr. de la pinacone et 3.3500 gr. du chlorure d'acétyle. Le temps de chauffage différait pour chaque tube.

Dans le tableau 1 j'ai résumé quelques chiffres qui se rapportent aux détérminations à 70°.

Tableau 1.

Minutes.	Mol. de la pinacoline formée.	Quant. de la pinacoline formée dans un gr. de la solution.	K.
0	0.13625 mgr. mol.	15 91 mgr.	—
30	0.21202 „	24.48 } 24.87	—
30		25.26	
60	0.35323 „	41.30	0.003556
100	0.52305 „	61.08	0.003600
150	0.70927 „	82.83	0.003670
180	0.79003 „	92.29	0.003564
240	0.95945 „	112.27	0.003651
∞	1.60780 „	—	—

A 30° les déterminations furent exécutées d'une autre manière, parce que la solubilité de la pinacone dans le chlorure d'acétyle est plus petite à cette température qu'à 70°. Une quantité de ± 5 grammes de la pinacone fut dissoute dans ± 110 gr. de chlorure d'acétyle et de cette solution des quantités de 3—5 gr. furent introduites dans de petits tubes. Ceux-ci furent scellés à la lampe et chauffés en même temps au bain-marie à la température de 30°. Après une heure la quantité de la pinacoline formée dans un des tubes fut dosée. Cet époque fut prise comme point de commencement de la réaction. De temps en temps un des tubes fut ouvert et la quantité de la pinacoline fut dosée. De cette manière deux séries de déterminations furent faites, que nous donnons dans les tableaux 2 et 3 p. 137. Il est évident que cette manière de suivre la réaction est plus exacte que celle dont je me suis servie à 70°. Toutes les solutions étaient dans les mêmes conditions les déterminations sont parfaitement comparables l'une à l'autre.

Tableau 2.

T en heures.	Mgr. d. l. pinacoline formée dans un gramme de la solution.
0	2.654
5	3.592
17	6.457
29	7.398
41	6.977
53	5.610
65	4.630
77	4.798
89	8.504
113	16.321
137	21.268
161	24.956
185	28.660
209	35.320
234	37.377
∞	43.465

Tableau 3.

T en heures.	Mgr. d. l. pinacoline formée dans un gr. de la solution.
0	5.090
19	7.014
30	6.984
44	5.796
54	5.013
73	5.647
92	10.846
126	20.478
150	26.432
∞	37.375

Quant aux déterminations à 70°, si l'on calcule k au moyen des chiffres donnés dans le tableau 1, en appliquant la formule pour les réactions monomoléculaires (3), on obtient les valeurs données dans la quatrième colonne du tableau. Pour le calcul de k j'ai pris comme moment initial

l'instant où la réaction a déjà lieu pendant 30 minutes. Si l'on prend pour moment initial: 0 min., on obtient pour k des valeurs différentes. En considérant les valeurs pour k on dirait que la réaction est probablement monomoléculaire. Pourquoi ne peut-on obtenir de valeurs constantes en prenant pour moment initial de la réaction 0 min.? Est il possible que ce fait soit dû à une faute du premier dosage ou à une action perturbatrice que je ne saurais expliquer? Ou bien cela veut-il dire que la réaction n'a pas lieu d'après (3)? Est elle peut-être bi-ou trimoléculaire? Quand on applique les formules connues, on ne trouve pas de valeurs constantes. A-t-elle donc lieu d'après la formule (4) en formant un produit intermédiaire? Pour résoudre cette question j'ai représenté graphiquement ces déterminations en prenant pour abscisses le temps que la réaction a lieu et pour ordonnées les quantités de la β pinacoline qui se sont formées (données dans la troisième colonne du tableau 1); on obtient alors la courbe A représentée dans la figure 1. Le premier point (0 min.) seulement ne se range pas sur la courbe. On voit que cette courbe n'indique pas de produit intermédiaire.

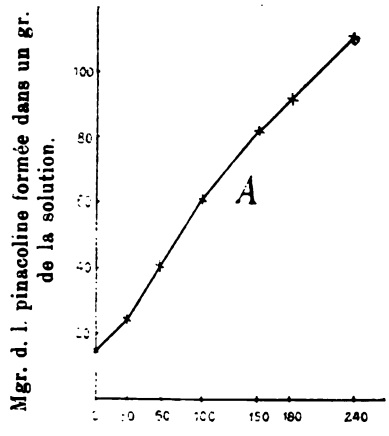
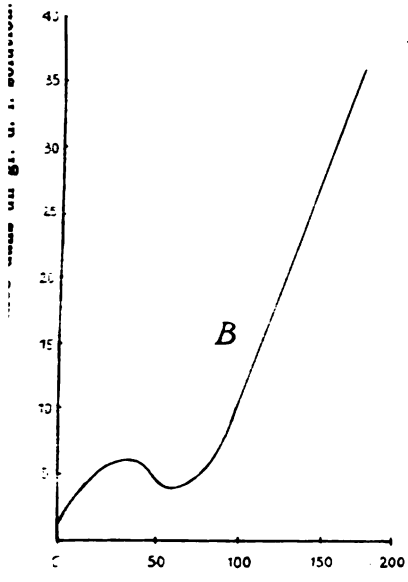


Fig. 1.

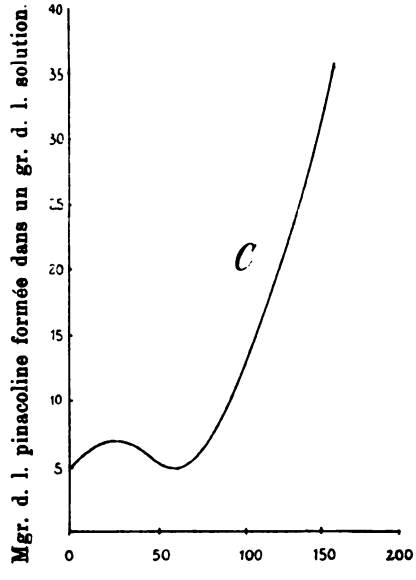
Quant aux déterminations à 30°, j'ai calculé k au moyen des chiffres donnés dans les tableaux 2 et 3, en supposant une réaction mono- ou bimoléculaire. En appliquant les formules connues on n'obtient pas de valeurs constantes. Elles sont représentées graphiquement de la même manière que les déterminations à 70°, dans les figures 2 et 3 par les courbes B et C. On voit que d'abord la formation de la

β pinacoline s'accroît avec le temps jusqu'à un maximum; ensuite la β pinacoline disparaît régulièrement jusqu'à un minimum; enfin la formation de la β pinacoline s'accroît très vite avec le temps.

Il est évident que les courbes B et C ne peuvent nous



T en heures.
Fig. 2.



T en heures.
Fig. 3.

donner une idée de la manière dont la réaction a lieu. Elles nous démontrent seulement que la réaction n'a pas lieu d'après les hypothèses émises ci-dessus.

Une explication de ce phénomène ne peut être donnée, du moins pour le moment. D'autres recherches seront nécessaires; elles sont commencées par M. Montagne et par moi.

Déventer,
Leyde, } Déc. 1904.

Sur la nitration du fluorobenzène II,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Mon frère, M.M. HOLLEMAN, ayant réussi à préparer le nitrofluorobenzène ortho, j'en ai profité pour soumettre à une révision la détermination de la quantité des isomères qui se forment dans la nitration du fluorobenzène, détermination que j'ai exécutée il y a environ un an [1]) par voie indirecte, en faisant quelques suppositions qui me semblaient alors très vraisemblables. Cependant, dans cette première recherche, il restait quelque incertitude, parce que le poids spécifique trouvé pour le produit, deux fois soumis à l'action de l'acide nitrique, différait assez considérablement de celui qui était calculé pour un mélange ayant une composition comme l'indiquaient les autres essais (l. c. p. 263). En effet, le résultat de cette nouvelle recherche a été que le produit de la nitration du fluorobenzène ne contient que des traces de métafluoronitrobenzène, et que le taux de l'orthonitrofluorobenzène est un peu plus élevé que la somme des produits accessoires, trouvés auparavant. Il s'en suit donc que les suppositions, admises dans la première recherche, ne peuvent être exactes, comme je le montrerai encore ci-dessous, par la voie directe.

1. *Le produit de la nitration ne contient que des traces de métanitrofluorobenzène.*

Ayant besoin d'une grande quantité de paranitrofluorobenzène, mon frère a nitré quelques centaines de grammes

---

[1]) Ce Rec. 23, 257.

de fluorobenzène à 0°, et exactement dans les conditions, indiquées par moi (l. c. p. 261); le produit gagné avait un point de solidification de 18°.55, coïncidant donc sensiblement avec celui de ma préparation (18°.7 et 18°.6). Il refroidit le produit à 0°; en y jetant un petit cristal de la modification stable de l'isomère para, celui-ci se sépara sous la forme de gros cristaux. En les essorant à la trompe à basse température et en les lavant une fois avec un peu d'éther de pétrole, il les obtint purs, comme le montrait leur point de fusion, qu'il a trouvé à 26°.5 Le rendement en paranitrofluorobenzène obtenu ainsi était de 60 % du produit nitré. Dans le résidu huileux devaient se trouver alors tous les produits accessoires, donc avec un pourcentage de $2^1/_2$ fois celui de l'huile brute. Ce résidu est donc une matière très apte pour y chercher ces produits. Pour en isoler le métafluoronitrobenzène, mon frère fit usage de l'ammoniaque alcoolique. Il démontra d'abord, qu'en chauffant en tube scellé pendant deux jours (48 heures) le paranitrofluorobenzène avec un excès d'ammoniaque aqueuse concentrée, un volume égal d'alcool et quelques grammes de chlorure de calcium (pour éviter la corrosion du tube par le fluorure d'ammonium qui devait se former), le corps para-fluoré est changé en paranitraniline; l'orthofluoronitrobenzène est converti de la sorte en orthonitraniline; mais le métanitrofluorobenzène reste à peu près inattaqué dans ces circonstances.

Or, en chauffant 25 gr. du résidu huileux avec 65 cM^3. d'ammoniaque concentrée, 60 cM^3. d'alcool et 25 gr. de chlorure de calcium dans un tube scellé pendant 48 heures à 100°, il y eut une formation massale de nitraniline. Pour y déceler du métanitrofluorobenzène, le contenu du tube fut traité avec de la vapeur d'eau. En effet, il passait avec celle-ci une petite quantité d'une substance huileuse (environ 1 cM^3.), ayant l'odeur des nitrofluorobenzènes. Elle fut séparée du liquide aqueux, séchée par un peu de sulfate de sodium anhydre et se présentait alors comme une huile jaune-clair, se solidifiant facilement dans la glace dans la

modification instable, et fondant alors à environ + 10°. Comme le métanitrofluorobenzène fond à + 1°.7, il était clair que cette huile ne pouvait être l'isomère méta, mais devait être probablement du para échappé à l'action de l'ammoniaque, contenant peut-être du méta; le taux de ce dernier fut déterminé au moyen du méthylate de sodium, comme je l'ai indiqué dans un premier mémoire. Dans ce but j'ai traité 0.846 gr. de cette huile, soit 6 millimol. avec 13.6 cM.^{3} de méthylate de sodium 0.506 normal, dissous dans l'alcool méthylique, pendant une heure dans le bain-marie bouillant à un réfrigérant ascendant [1]). Après dilution avec de l'eau la neutralisation de la liqueur exigeait 16.75 cM.^{3} d'acide oxalique $^1/_{10}$ normal. Il s'en suit que 5.20 cM.^{3} de $NaOCH_3$ normal ont été employés dans le procès, ou que 5.2 millimol. de l'huile ont été attaquées; la partie non attaquée (probablement l'isomère méta) serait donc environ 13%, ce qui fait dans les 25 gr. du résidu huileux $\frac{13}{25}$% et dans le produit de la nitration $\frac{13}{25} \times \frac{40}{100} =$ 0.2%, qui peuvent être regardés probablement comme métanitrofluorobenzène.

On pourrait faire encore l'objection que le métanitrofluorobenzène, quoique non attaqué à l'état pur, par l'ammoniaque peut être entraîné dans la réaction quand il se trouve mélangé avec une grande quantité de son isomère para. Dans le but de vérifier cette supposition, j'ai ajouté dans un tube scellé à 10 gr. de paranitrofluorobenzène 2 gr. de méta, 25 cM^3. d'ammoniaque aqueuse concentrée, et 30 cM^3. d'alcool et 12 gr. de chlorure de calcium. Après un chauffage dans le bain-marie bouillant pendant 48 heures, son contenu fut traité comme auparavant. Ayant eu quelque perte, je ne gagnai qu' environ 1 cM^3. d'une huile, ayant l'odeur des nitrofluorobenzènes, qui ne se solidifiait pas encore à —9°. 0.602 gr., soit 3.56 millimol., furent traités de la

---

[1]) Ce Rec. 23, 258.

manière décrite avec 8.0 cM³. de $NaOCH_3$ 0.506 normal. La neutralisation exigea 31.10 cM³. d'acide oxalique $^1/_{10}$ normal. On en déduit que seulement 0.94 millimol sont attaquées. Comme les propriétés de cette huile et de celle qui avait été analysée auparavant, diffèrent donc complètement, on peut conclure que le méta reste encore inattaqué par l'ammoniaque, quand il se trouve melé à un excès de para.

2. *Propriétés de mélanges d'ortho et de paranitrofluorobenzène.*

Voici les points de solidification de tels mèlanges:

% d'ortho dans le para.	Point de sol.	Abaissement du p. d. sol.
0	26.4	—
4.9	23.5	2.9
13.0	18.1	8.3

Le poids spécifique du dernier mélange (de 13.0 %) fut trouvé à 1.2640 à 79°.79 A cette même température, le poids spécifique du para pur fut trouvé à 1.2639.

3. *Propriétés du produit de la nitration du fluorobenzène.*

Son point de solidification fut trouvé à 18°55 et son poids spécifique à 79°.79 était de 1.2643. A l'aide du tableau ci-dessus, il est facile de calculer que ce point de solidification accuse une quantité de l'isomère ortho de 12.6%. Le poids spécifique, qui devait coïncider avec celui du mélange à 13.0 % d'ortho, est en réalité de 0.0003 plus élevé, ce qui accuse une teneur de 0.14 % de dinitrofluorobenzène, parce que le poids spéc. du paranitrofluorobenzène est de 1.2583, celui du dinitrofluorobenzène de 1.4718, tous deux à 84°.48. Mais l'orthonitrofluorobenzène est converti très facilement par l'acide nitrique à 0° en dinitro, tandis que le para est à peine attaqué dans ces circonstances. La dépression du point de solidification, causée par cette petite quantité de dinitro, peut donc être mise sur le compte de

l'isomère ortho et ainsi ne cause pas d'altération au chiffre de 12.6% trouvé, d'autant plus que la dépression du point de sol. que subit la p-nitrofluorobenzène par la présence de dinitrofluorobenzène égale à peu près celle qui est causée par l'isomère ortho [1]).

Il reste encore à mentionner qu'en faisant bouillir le produit de la nitration avec une lessive potassique aqueuse, jusqu' à ce que presque toute la couche huileuse ait disparu, on obtient de l'orthonitrophènol en acidulant la liqueur et en la traitant ensuite par de la vapeur d'eau.

4. *Causes de l'erreur dans le dosage avec le méthylate de sodium.*

Ayant obtenu dans ce que je viens de décrire un résultat bien différent de celui que j'avais trouvé dans mon mémoire anterieur [2]), il fallait tâcher de trouver la cause de l'erreur commise. Je rappelle d'abord que la présence de l'isomère méta fut déduite de l'action du méthylate de sodium sur le produit de la nitration; celui-ci n'étant pas attaqué complètement dans une heure, j'avais considéré le reste comme l'isomère méta, me basant sur des dosages de ce dernier dans des mélanges artificiels, contenant une quantité connue de cet isomère.

Ensuite la quantité de l'isomère ortho fut dosée en traitant de nouveau le produit de la nitration avec de l'acide nitrique à 0° pendant une heure, et en dosant ensuite le dinitro formé par le méthylate de sodium. Il fut admis que tout l'orthofluoronitrobenzène serait converti de cette manière en dinitro. La possession de l'orthonitrofluorobenzène rendait maintenant possible la vérification de ces suppositions avec un mélange de para et d'ortho, ayant à peu près la composition du produit de la nitration. Pour cet examen

---

[1]) M. Beekman trouvait les valeurs suivantes:

3% de dinitro dans le para: point de sol. 24.°7;
6% „ „ „ „ „ „ „ „ 23.°0;
9% „ „ „ „ „ „ „ „ 21.°0.

[2]) Ce Rec. **23**, 257.

j'ai employé le mélange, contenant 13.0 % d'ortho, mentionné ci-dessus.

1. 0.600 gr., soit 4.26 millimol., de ce mélange furent traités avec 9.0 cM.^{3} de méthylate de sodium 0.506 normal pendant une heure dans le bain-marie bouillant. La neutralisation exigea alors 5 15 cM.^{3} d'acide oxalique $^1/_{10}$ normal; 4.04 millimol. ont donc été transformées, au lieu des 4.26 qui étaient présentes.

2. 0.523 gr. = 3.71 millimol. furent traitées de la même manière avec 8.0 cM.^{3} de la même solution de méthylate de sodium. La neutralisation exigea 1.3 cM.^{3} d'acide oxalique $^1/_{10}$ normal. Ce résultat indique que 3.92 millimol. ont été converties, tandis qu'il n'y en a que 3.71. En effet, la liqueur s'était colorée en brun, indiquant quelque décomposition accessoire.

De ces essais, pris dans des circonstances qui ne diffèrent que peu de celles, décrites l. c., il faut conclure que ces circonstances exercent une très grande influence sur le résultat, parce que celui qui a été obtenu ici diffère considérablement du résultat, obtenu antérieurement. Quand celui-ci montre dans les divers essais une grande coïncidence, il faut l'attribuer à ce que fortuitement ils ont été effectués sous des conditions tout-à-fait analogues.

3. Le mélange, contenant 13.0 % de l'isomère ortho, fut traité avec de l'acide nitrique de la manière décrite [1]) Son point de solidification fut trouvé alors à 18.°0 au lieu de 18.°1, qu'il avait avant ce traitement. Comme pour le produit de la nitration deux fois répétée du fluorobenzène, ce point n'avait donc pas subi de changement sensible.

1.077 gr. furent mis en contact pendant 5 minutes à 15° avec 10.30 cM.^{3} de méthylate de sodium 0.518 normal. Le liquide fut versé dans l'eau; la neutralisation exigeait alors 46.95 cM.^{3} d'acide oxalique $^1/_{10}$ normal. On en déduit que la matière contient 0.64 millimol. = 118 mgr. de dinitro ou 10.9 %.

---

[1]) Ce Rec. 23, 260.

Or, les 13 % d'ortho, soit donc 130 mgr. par gramme, deviennent 171 mgr. de dinitro dans 1000 + (171—130) = 1041 mgr., ou 16.4 %. On voit donc que dans les circonstances de l'essai, l'acide nitrique ne convertit qu'environ $^2/_3$ de l'orthonitrofluorobenzène présent en dinitrofluorobenzène, de sorte que la quantité d'orthonitrofluorobenzène dosée ainsi est beaucoup trop basse.

Résumé.

1. La méthode indirecte pour doser le méta et l'orthonitrofluorobenzène dans leur mélange avec l'isomère para, décrite dans ce Rec. 23, 257, ne donne pas de résultats exacts, parce que les suppositions sur lesquelles elle est basée sont erronées.

2. Dans le produit de la nitration du fluorobenzène, à 0°, il ne se trouve qu'une trace de métanitrofluorobenzène (0.2 %).

3. Ce produit consiste en 12.4 % d'orthonitrofluorobenzène, 0.2 % de méta, et 87.4 % de para.

4. Le tableau qui se trouve dans ce Rec. 23, 264 doit donc être remplacé par celui-ci:

Température de la nitration 0°.

	C_6H_5Fl	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5I
Ortho	12.4	29.8	37 6	34.2
Méta	0.2	0 3 (?)	0.3 (?)	—
Para	87.4	69.9	62.1	65.8

Groningue, Janvier 1905.

Laboratoire de l'Université.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

Prof. H. Behrens.

Th. H. BEHRENS †.

Le 13 janvier 1905 mourut à Delft, à l'âge de 62 ans, le très regretté M. Th. H. Behrens, professeur à l'Ecole polytechnique. Il était surtout connu par ses travaux dans le domaine de l'analyse microchimique. Depuis quelque temps sa santé avait été chancelante, cependant elle semblait vouloir se rétablir quand un dépérissement soudain causa une mort subite. Homme de grandes capacités, d'un esprit pénétrant et d'une activité surprenante, son décès est une grande perte tant pour l'Ecole polytechnique que pour la science.

Ayant eu durant vingt années déjà des relations tant officielles qu'intimes avec le défunt, je me permets d'offrir une courte biographie de l'ami décédé aux lecteurs du Recueil, dans lequel il a publié plusieurs fois les résultats de ses recherches.

Lorsqu'en 1875 à l'âge de 32 ans, Behrens fut nommé professeur à l'Ecole polytechnique de Delft, il laissait derrière lui des années bien difficiles.

Après avoir reçu sa première instruction de son père, pasteur à Büsum, petit village du Holstein, B. quitta la maison paternelle pour le lycée où il se prépara aux études universitaires. Etudiant à Kiel, il dût vivre avec beaucoup d'économie et travailler assidûment.

Il se voua surtout à l'étude de la physique sous Karsten

de la chimie sous HIMLY, et à celle de la minéralogie.

Il obtint son grade comme docteur en philosophie le 4 avril 1868. Sa thèse était intitulée: de aëris calore in Slesvico-Holsatia et fut publiée en grande partie dans les „Beiträge zur Landeskunde der Herzogthümer Schleswig und Holstein von Dr. G. Karsten, II. Reihe, Heft I, Kiel 1869". M. KARSTEN introduit le travail de B. par les mots: „Hieran schliesst sich eine Untersuchung über die tägliche Periode der Wärme, welche vom Herrn Dr. BEHRENS herrührt, der sich der grossen Arbeit unterzog, aus den NEUBER'schen Beobachtungen für die Jahre 1822 bis 1836 diesen zur Correction andrer Beobachtungen so wichtigen Werth des täglichen Temperaturganges zu berechnen."

Bientôt après l'enseignement des sciences naturelles à l'Ecole de la Marine de Kiel fut confié à B. Dans ses heures libres il continua cependant ses études et ses propres recherches scientifiques. Il publia les résultats dans quelques mémoires qui sont énumérés en tête de la liste ci-après.

Il suit des sujets de ces travaux que probablement aussi sous l'influence du célèbre ZIRKEL qui de 1868 à 1870 fut professeur de minéralogie à Kiel, B. se détourna de la physique pour faire alors ses premières recherches cristallographiques et pétrographiques. Ces mémoires fixèrent l'attention sur lui à un tel degré qu'en 1871 B. fut nommé correspondant de la: K. K. Geologische Reichsanstalt à Vienne, après l'avoir présenté son travail sur le Pechstein de Corbitz. En outre B. fut admis comme privat docent à l'université de Kiel.

Lors de la guerre de 1870 l'école de la Marine fut supprimée et B. perdit ses principales ressources. Un emploi de préparateur à l'institut physiologique, qui lui fut confié, lui procura heureusement alors un petit revenu.

Mais bientôt ses rapports avec le directeur devinrent tels, qu'il se sentit menacé d'un renvoi. A la même époque cependant la faculté des sciences naturelles de l'université de

Kiel, ayant conçu une haute idée des capacités de B., fit des efforts infructueux pour le faire nommer professeur adjoint de minéralogie.

C'est à ce moment que le gouvernement néerlandais s'informait auprès de M. ZIRKEL en vue du choix d'un successeur du défunt professeur VOGELSANG à l'Ecole polytechnique de Delft. La chaude recommandation de ZIRKEL contribua fort à la nomination de B. Après son mariage avec madlle A. LITZMANN, fille du professeur LITZMANN de Kiel, B., plein d'illusions, commença vers la fin de 1874 sa carrière à Delft.

Quoique les difficultés causées par la langue hollandaise fussent bientôt surmontées, ses fonctions comme professeur étaient très compliquées et difficiles.

B. était chargé, à l'exception de la docimasie, des différents cours si riches en matière, qu'exigeait le diplôme d'ingénieur des mines. Quoique les études fussent complétées par un séjour des étudiants à une académie minière de l'étranger et par des voyages, il devait enseigner — à un nombre restreint d'étudiants, il est vrai — la minéralogie, la géologie et l'exploitation des mines, combinaison de fonctions, qui heureusement aujourd'hui serait inacceptable. La difficulté de la situation était encore augmentée par le manque d'un préparateur et par l'insuffisance de son laboratoire. En outre les examens étaient réglés de la sorte que l'application des étudiants aux études techniques souffrait des exigences posées pour la mathématique et la mécanique. B. s'efforça en vain de changer cet état de choses défectueux. Il n'avait pas le caractère assez souple qu'exige le succès dans de longues menées administratives. Au contraire, la situation empirait par le nombre toujours croissant d'étudiants et ce ne fut qu'en 1897 qu'une réorganisation opéra enfin un heureux changement.

Pourtant l'influence émanant de sa personne et de son enseignement mérite des éloges, bien qu'elle ne se concentrât que sur les meilleurs élèves et que les autres aban-

donnassent souvent les études d'ingénieur des mines pour celles d'autres diplômes.

Dans les excursions entreprises avec ses élèves, p. e. en Suisse et à l'Eifel, et surtout pendant les travaux du laboratoire, B. était un excellent professeur. Deux de ses élèves devinrent plus tard ses collègues et plusieurs ingénieurs des mines, qui jouissent actuellement d'une grande réputation aux Indes-Néerlandaises, ont été ses disciples.

Cependant il préférait s'occuper de recherches scientifiques et c'est surtout cette partie de son activité qui doit être mentionnée ici; il y voua tout son temps libre et passait ses vacances dans son cabinet d'études, installé comme laboratoire.

Le lecteur trouvera ici une énumération, que je crois assez complète, de ses travaux scientifiques. Je la dois à la collaboration de l'ingénieur-chimiste Jhr. J. W. Six, à qui j'offre mes sincères remerciments pour son aide active et désintéressée.

Pour ses travaux scientifiques B. fut élu en 1878 membre de l'Académie Royale des Sciences; la Société hollandaise des Sciences à Haarlem et le Bataafsch Genootschap à Rotterdam l'ont également compté parmi leurs membres.

Les premiers travaux que B. exécuta en Hollande ont rapport à la minéralogie et la géologie; ils se distinguent toujours par un caractère expérimental évident, ainsi que le prouve p. e. son étude sur les „Maaren" (cratères-lacs) de l'Eifel. Bientôt cependant la plupart de ses recherches démontrèrent sa prédilection pour la chimie et ainsi furent posés les fondements de son oeuvre magistrale. Déjà en 1881 B. présentait à l'Académie des Sciences un travail dans lequel, prenant comme point de départ quelques réactions microchimiques publiées par Harting, il put tracer une méthode d'analyse microchimique des minéraux, assez restreinte cependant, et communiquer des réactions microchimiques propres à déceler les éléments les plus fréquents.

Par cette publication B. entra dans la voie que depuis il a suivie hardiment. Au perfectionnement de l'analyse microchimique, appliquée à l'analyse minérale, ensuite à l'extension des méthodes d'analyse microchimique sur le domaine de la chimie organique et à leur application pour résoudre maintes questions techniques, il a sacrifié tous ses loisirs et pendant les huit dernières années de sa vie toutes ses forces.

Signalons les itinéraires les plus marquants de cette voie. Pour des informations plus complètes nous renvoyons le lecteur à la liste complète des oeuvres de B.

En 1890 B. publia dans les „Annales de l'École polytechnique de Delft" son travail le plus important: Essai d'une méthode d'analyse qualitative microchimique. Cette oeuvre, contenant les fruits de ses recherches de plusieurs années, est précédée d'un sommaire dans lequel les mérites de ses prédécesseurs sont parfaitement reconnus.

Dans ce travail, dont le mémoire présenté à l'Académie en 1881 ne contenait que les germes, B. nous donne un système neuf et détaillé pour l'analyse microchimique inorganique, particulièrement approprié à l'analyse minérale. Pour soixante trois éléments les réactions les plus appropriées pour les déceler sont minutieusement étudiées, comparées et décrites. Maintes réactions sont nouvelles et préférables à d'autres déjà connues. La deuxième partie du mémoire nous donne l'importante application à l'examen analytique des mélanges.

Un extrait de ce mémoire dans un journal allemand fixa à l'étranger l'attention sur le travail de B. Ce fut M. Léon Bourgeois qui, jugeant „regrettable que le mémoire passât presque inaperçu auprès du lecteur français", le publia avec la collaboration de B. comme Tome IV, Analyse qualitative microchimique, dans l'Encyclopédie de Frémy. En 1894 il en parut une traduction anglaise par M. Judd. Dans cette même année B. en donna une

édition allemande; en 1898 parut une seconde édition, revue et augmentée.

Ce fut aussi en 1894 que B. publia son ouvrage: Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen, vergleichende Studien, enrichi de figures, dessinées par lui-même d'après nature. Selon mon opinion cet ouvrage aurait mérité plus d'attention de la part des métallurgistes.

Depuis longtemps B. avait étendu, avec les meilleurs résultats, ses recherches d'analyse microchimique dans le domaine de la chimie organique. En 1895 parut en langue allemande son: Précis d'analyse microchimique des principaux corps organiques; 1er fascicule: groupe de l'anthracène, des phénols, quinones, cétones et aldéhydes; bientôt suivi de trois autres fascicules: les principales fibres textiles, les amines aromatiques, et les acides et amides.

Dans la préface du premier fascicule B. nous explique de quelle façon, d'abord presque novice sur ce terrain, il s'y engagea de plus en plus. Il est étonnant de voir avec quel élan le chimiste-minéralogiste cinquantenaire a su s'approprier de solides connaissances en chimie organique. B. avait toujours l'intention de faire paraître une seconde édition revue et augmentée de cet ouvrage, mais sentant ses forces diminuer, il a publié en 1902 dans la „Chemiker-Zeitung" les matériaux rassemblés pour cette seconde édition.

Enfin en 1900 il donna son: Mikrochemische Technik.

Ces livres sont partout les guides les plus consultés pour l'analyse microchimique. Ce qui forme le caractère essentiel des travaux de B., c'est bien surtout, à ce qu'il nous semble, le soin minutieux qu'il met à étudier toutes les circonstances dont dépend la réussite d'une réaction; en second lieu la plupart des réactions qu'il propose sont applicables aussi dans les cas compliqués où la substance à déceler se trouve en présence de bien d'autres qui par d'autres méthodes en entravent la recherche.

Depuis 1898 le gouvernement hollandais avait confié à B. l'enseignement de l'analyse microchimique à l'Ecole polytechnique. Il avait enfin obtenu un laboratoire bien approprié au but proposé et s'était vu dispensé des autres cours mentionnés plus haut.

Beaucoup d'ingénieurs-chimistes, d'ingénieurs des mines et d'ingénieurs-constructeurs, ainsi que plusieurs officiers d'artillerie ont profité de son enseignement et sont heureux de pouvoir manier journellement dans leurs recherches et leurs travaux cet outil presque magique dans ses effets. Bien des chimistes d'ailleurs et parmi eux, plusieurs venus de l'étranger, sont allés à Delft pour apprendre du maître l'analyse microchimique, ou pour s'y perfectionner sous sa direction.

B. est reconnu comme l'un des principaux fondateurs de cette branche de l'analyse chimique et, soutenu par les meilleurs de ses élèves, il a su fonder la réputation de Delft à cet égard.

B. prêtait en outre souvent le secours de ses vastes connaissances et de sa grande habileté technique au laboratoire de chimie comme à celui de bactériologie de l'Ecole polytechnique; surtout avec le premier il fut en coopération continuelle. Il prit part à l'essai du papier employé dans les bureaux du gouvernement Souvent aussi on sollicitait son puissant secours pour la solution de questions techniques qui se présentaient dans différents ateliers de construction.

Avec ses manières sèches et son caractère d'une pièce et franc B. n'était pas homme du monde, mais dans le petit cercle de ses amis il était très apprécié et son commerce intime offrait de grands charmes Il aimait les arts, surtout la musique, et jouait fort bien lui-même de l'orgue. Il a travaillé jusqu'au jour de sa mort et, soutenu par un amour fervent pour la science, il lui a été donné d'arriver à de beaux résultats.

S. Hoogewerff.

Bibliographie des travaux

de Th. H. BEHRENS.

Livres et tirages à part.

1874. Die Krystalliten. Mikroskopische Studien über verzögerte Krystallbildung. Mit 2 Kupfertafeln. Kiel, K. von Wechmar, 1874. In-8, 115 pp. av. 24 fig.

1880. Beiträge zur Petrographie des Indischen Archipels, veröffentlicht durch die Königliche Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam. Mit 2 Tafeln. Amsterdam, Johannes Müller, 1880. In-4, 24 pp. av. 1 pl. et 1 carte.

1881. Mikrochemische Methoden zur Mineral-Analyse. Overgedrukt uit de Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Natuurkunde, 2de Reeks, Deel XVII. Amsterdam, Johannes Müller, 1881. In-8, 47 pp. av. 1 pl.

1882. Beiträge zur Petrographie des Indischen Archipels. Zweites Stück: Die Gesteine der Vulkane von Java. Veröffentlicht durch die Königliche Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam. Mit ein Tafel. Amsterdam, Johannes Müller, 1882. In-4, 72 pp. av. 6 fig.

1886. Levensbericht van Hermann Vogelsang. Phil. Dr., Hoogleeraar aan de Polyt. School te Delft. Overgedrukt uit het Jaarboek der Koninklijke Akademie van Wetenschappen 1885. Amsterdam, Johannes Müller, 1886. In-8, 21 pp.

1893. Toegepaste Scheikunde voor den Ingenieur. Metalen en metaalalliages, verfstoffen, smeermiddelen, water tot ketelvoeding en voor algemeen gebruik. Door Dr. S. Hoogewerff, met medewerking van Dr. H. Behrens, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, A. Vosmaer. Met 5 Tabellen. 's-Gravenhage, Martinus Nijhoff, 1893. In-8, (12, 248, 7) pp. (M. Behrens prit pour sa part le Cu, le Pb, le Zn, le Sn et le Ni.)

—— Analyse qualitative microchimique. Avec la collaboration de M. Léon Bourgeois, Assistant au Muséum, Répétiteur à l'École polytechnique. Paris, Vve Ch. Dunod, Éditeur, 1893. [Encyclopédie chimique publiée sous la direction de M. Fremy. Tome IV. — Analyse chimique.] In-8, (8, 168) pp. av. fig.

1894. A Manual of Microchemical Analysis. With an introductory chapter by Professor John W. Judd, F. R. S., of the Royal College of Science, London. With 84 Illustrations drawn by the Author. London: Macmillan and Co. (and New York). 1894. In-8, (26, 246) pp.

—— Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Vergleichende Studien. Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln. Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss, 1894. In-8, (8, 170) pp.

1895. Anleitung zur Mikrochemischen Analyse. Mit einem Vorwort von Professor S. Hoogewerff in Delft. Mit 92 Figuren im Text. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss, 1895. In 8, (12, 224) pp.

—— Anleitung zur Mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Erstes Heft. (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.) Mit 49 Figuren im Text. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss. 1895. In-8, (8, 64) pp.

1896. Anleitung zur Mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Zweites Heft. (Die

wichtigsten Faserstoffe.) Mit 18 Figuren im Text und drei Tafeln in Farbendruck. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss. 1896. In-8, (8, 108) pp.

1896. Anleitung zur Mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Drittes Heft. (Aromatische Amine.) Mit 77 Figuren im Text. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss. 1896. In-8, (8, 135) pp.

1897. Anleitung zur Mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Viertes Heft. (Karbamide und Karbonsäuren.) Mit 94 Figuren im Text. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss. 1897. In-8, (8, 129) pp.

—— Tabellen voor het bepalen van mineralen. Delft, J. Waltman Jr., 1897. In-8, 89 pp.

1899. Anleitung zur Mikrochemischen Analyse. Mit 96 Figuren im Text. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss, 1899. In-8, (12, 242) pp.

1900. Mikrochemische Technik. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss, 1900. In-8, (8, 68) pp.

Publications dans les périodiques.

1869. [Tägliche Periode der Wärme.] [1868.] Beiträge zur Landeskunde der Herzogthümer Schleswig und Holstein von Dr. G. Karsten. II. Reihe, Heft I, Kiel, 1869, § 2, pp. 4—8.

1871. Mikroskopische Untersuchung des Pechsteins von Corbitz. Jahrbuch d. Kaiserl.-Königl. Geologischen Reichsanstalt, Wien, XXI, 1871, pp. 267—271, av. 1 pl.

1871. Vorläufige Notiz über die mikroskopische Zusammensetzung und Structur der Grünsteine. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, 1871, pp. 460—468, av. 1 pl.

—— Mikroskopische Untersuchungen über die Opale. Wien, Akad. d. Wissensch. Sitzungs-Ber., LXIV, 1871, pp. 519—566, av. 2 pl.

1872. Ueber Gewitterbildung. Das Ausland, Augsburg, 45, 1872, pp. 769—774. — Schriften d. Naturwissenschaftl. Vereins f. Schleswig-Holstein, 1, 1873.

1873. Ueber die Untersuchung der Grundwasserproben. Jahresbericht der Commission zur wissenschaftlichen Untersuchung der deutschen Meere in Kiel für das Jahr 1871, hrsg. von Dr. H. A. Meijer, Dr. R. Möbius, Dr. G. Karsten, Dr. V. Hensen; Berlin, I, 1873. Die Expedition zur physikalisch-chemischen und biologischen Untersuchung der Ostsee im Sommer 1871 auf S. M. Avisodampfer Pommerania nebst physikalischen Beobachtungen an den Stationen der preussischen Ostseeküste, Abschnitt II, pp. 57—63.

—— Ueber das Spectrum des Edelopals. Neues Jahrb. Mineral., 1873, pp. 920—931, av. 1 pl.

—— Ueber die Entstehung von farbigem Licht durch elective Reflexion. Annalen der Physik und Chemie, C L, 1873, pp. 303—311.

—— Ueber das Porcellan und einige verwandte Entglasungsproducte. Annal. Phys. Chem., C L, 1873, pp. 386—399, av. 4 fig.

1875. Ueber Schwingungen von Saiten. [1873.] Schlesw.-Holst. Nat. Ver. Schr., 1, 1875, p. 153.

—— [Ueber Eisblumen.] [1874.] Schlesw.-Holst. Nat. Ver. Schr, 1, 1875, pp. 287—288.

—— Die Entstehung der Eisblumen. Das Ausland, Stuttgart, 48, 1875, pp. 125—130.

1879. Meteor. Staatsinst. in Nordamer. Schlesw.-Holst. Nat. Ver. Schr., 2, 1879.

1879. [Onderzoek nopens den mikroskopischen bouw van fossiele kolen. Voorloopige uitkomsten.] [1879.] [Amsterdam], Processen-Verbaal v. d. Gewone Vergaderingen d. Kon. Akademie v. Wetenschappen, Afd. Natuurkunde (1879—80, N°. 6), pp. 11—12.

1880. Beiträge zur Petrographie des Indischen Archipels. Amsterdam, Verhandelingen d. Kon. Akad. van Wetensch., XX, 1880, 24 pp. av. 2 pl.

1881. Rutiel in diamant. [1881.] [Amsterdam], Proc.-Verb. Kon. Akad. v. Wetensch. (1880—81, N°. 8), pp. 5—6.

—— Sur la cristallisation du diamant. Archives Néerlandaises d. Sciences exactes et naturelles, XVI, 1881, pp. 377—386, av. 1 pl.

—— Mikrochemische Methoden zur Mineral-Analyse. Amsterdam, Verslagen en Mededeelingen d. Kon. Akad. v. Wetensch., 17, 1882, pp. 27—73, av. 1 pl. — Journal of the Royal Microscopical Society, London, 2, 1882, pp. 736—741.

1883. Advies betreffende eene nieuwe geologische kaart van Europa. [1882.] Amsterdam, Versl. en Meded. Kon. Akad. v. Wetensch., 18, 1883, pp. 90—91.

—— Beiträge zur Petrographie des Indischen Archipels. Zweites Stück. Amsterdam, Verhand. Kon. Akad. v. Wetensch., XXIII, 1883, 72 pp. av. 1 pl. — Contributions à la pétrographie de l'Archipel indien. Archives Néerl., XVIII, 1883, pp. 138—224.

— [Uitkomsten van proeven betreffende de kristallisatie van ijzer en van alliages van ijzer en nikkel.] [1883.] [Amsterdam], Proc.-Verb. Kon. Akad. v. Wetensch. (1883—84, N°. 3), pp. 4—5.

1884. [Communication à M. E. H. von Baumhauer au sujet d'un examen microscopique de la météorite de Ngawi, tombée le 3 oct. 1883.] [1883.] Archives Néerl., XIX, 1884, p. 182.

—— Ueber eigenthuemliche Krystallgebilde in einem vulkanischen Gestein von der Insel Timor. Amsterdam,

Versl. en Meded. Kon. Akad. v. Wetensch., 19, 1884, pp. 72—75, av. 1 pl.

1885. Sur l'analyse microchimique des minéraux. Annales de l'École Polytechnique de Delft, I, 1885, pp. 176—212, av. 1 pl. — Méthode nouvelle d'analyse microchimique des minéraux. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, V, 1886, pp. 1—33, av. 1 pl. — On the micro-chemical analysis of minerals. Chemical News, LIV, 1886, pp. 196, 208, 220, 232, 243, 253, 266, 279, 289, 301, 316.

—— Levensbericht van Hermann Vogelsang. Phil. Dr., Hoogleeraar aan de Polyt. School te Delft. Jaarboek der Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 1885, pp. 142—162.

1886. Ueber recente Lavaströme auf Java. Auszug einer briefliehen Mittheilung des Bergingenieurs R. Fennema zu Buitenzorg, Java. [1885.] Neues Jahrb. Mineral., 1886, I., Abhandl. pp. 87—89.

1887. Sur la détermination de la dureté des matières rocheuses. Annales de l'Éc. Polytechn. Delft, III, 1887, pp. 108—129. — Neues Jahrb. Mineral., 1893, I., pp. 81 - 82. (Ref.)

1888. Quelques considérations sur l'origine des cratères-lacs (Maare) de l'Eifel. Annales de l'Éc. Polytechn. Delft, IV, 1888, pp. 139—148. — Neues Jahrb. Mineral., 1893, I., pp. 82—84. (Ref.)

1890. Essai d'une méthode d'analyse qualitative microchimique. Annales de l'Ec. Polytechn. Delft, VI, 1890, pp. 82—176. — Beiträge zur mikrochemischen Analyse. Zeitschrift für analytische Chemie, 30, 1891, pp. 125—174. — Contributions to micro-chemical Analysis. Chemical News, LXIII, 1891, pp. 294, 303, LXIV, 1891, pp. 5, 32, 40, 52, 64, 76, 110, 123, 149, 159, 173, 183. — Reactionen für mikrochemische Mineralanalysen. Neues Jahrb. Mineral., 1891, VII. Beilage Bd., pp. 435—470.

1891. Observations sur la formation de cristaux mixtes. Recueil d. trav. chim. d. P.-B., X, 1891, pp. 57—64, av. 1 pl. — Annales de l'Éc. Polytechn. Delft, VII, (1891), 1892, pp. 126—131, av. 1 pl.

—— Sur la structure microscopique et sur la trempe de l'acier et de la fonte. Recueil d. trav. chim. d. P.-B., X, 1891, pp. 261—270, av. 1 pl. — Annales de l'Éc. Polytechn. Delft, VII, (1891), 1892, pp. 132—138, av. 1 pl.

1893. Over de structuur van gedegen goud. Amsterdam, Verslagen d. zittingen v. d. Wis- en Natuurkundige afdeeling d. Kon. Akademie v. Wetenschappen, II, 1893—94, p. 79.

—— Over de chemische constitutie van alliages. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., II, 1893—94, pp. 79—80.

1894. Expériences sur la formation de fissures, de cavités et noyaux pierreux dans les cônes de débris. [1892.] Archives Néerl., XXVII, 1894, pp. 149—172, av. 2 pl. — Versuche über Bildung von Spalten, Hohlräumen und Steinkernen in Schuttkegeln. Neues Jahrb. Mineral., 1894—95, IX. Beilage Bd., pp. 154—173, av. 2 pl.

—— Sur l'examen microchimique de la quinine. Recueil d. trav. chim. d. P.-B., XIII, 1894, pp. 1—12. — Annales de l'Éc. Polytechn. Delft, VIII, (1897), 1894, pp. 72—78.

—— Sur l'acier cementé, le ferrochrome, le ferrotungstène, l'acier chromé et l'acier tungstaté. (Avec M. A. R. van Linge.) Annales de l'Éc. Polytechn. Delft, VIII (1897), 1894, pp. 97—114. — Recueil d. trav. chim. d. P.-B., XIII, 1894, pp. 155—182, av. 1 pl. — Ueber krystallisirte harte Verbindungen in Cementstahl und in Legirungen des Eisens mit Chrom, Wolfram und Mangan. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 33, 1894, pp. 513—533, av. 1 pl.

Over de samenstelling der alliages van ijzer met chromium en wolfram. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., II, 1893—94, pp. 151—152.

1894. Over de microchemische opsporing van alkaloïden. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., III, 1894—95, pp. 43—44.

1895. Over kunstmatig dichroïsme. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., IV, 1895—96, pp. 30—31.

1896. Zur mikrochemischen Unterscheidung von Cinchonidin und Homocinchonidin. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 35, 1896, pp. 133—143, av. 1 pl.

1897. Mittheilungen über einige mikrochemischen Reaktionen. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., VI, 1897—98, pp. 219—223.

1898. Verslag van de Commissie tot onderzoek naar de wijze waarop eene geologische kaart kan worden samengesteld, die aan de praktische eischen van landbouw en nijverheid voldoet. (Avec M. M. van Diesen, J. M. van Bemmelen, C. Lely et K. Martin.) [1897.] Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., VI, 1897—98, pp. 338—354.

—— Chemisch en mikroskopisch onderzoek van antimoonhoudende kussenblokmetalen. (Avec M. H. Baucke.) Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., VII, 1898—99, pp. 58—61. — On chemical and microscopical examination of antimonial alloys for axle boxes. (Avec M. H. Baucke.) Amsterdam, Proceedings Royal Academy of Sciences, I, 1898, pp. 35—38.

—— Ueber die Zusammensetzung und das Gefüge antimonhaltiger Lagermetalle. (Avec M. H. Baucke.) Baumaterialienkunde, IV, 1899, pp. 96—104, av. 9 fig.

—— [Die Mikrostructur von Lagermetallen.] Chemiker-Zeitung, Cöthen, 22, 1898, p. 982.

—— Over eenige anomalieën in het stelsel van Mendelejeff.

Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., VII, 1898—99, pp. 170—173.

1898. Rede uitgesproken bij gelegenheid der opening van het Mikrochemisch Laboratorium der Polytechnische School te Delft, 14 October 1898. Delftsche Studenten-Almanak voor 1899, pp. 331—343.

1899. Over Isomorphie van Goud- en Kwikverbindingen. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., VIII, 1899—1900, pp. 217—218. — On Isomorphous Compounds of Gold and Mercury. Amsterdam, Proceedings Royal Acad., II, 1899, p. 163.

1900. Sur la distinction microchimique des hydrocarbures du goudron de houille. Recueil d. trav. chim. d. P.-B., XIX, 1900, pp. 386—397, av. 2 pl.

—— Die Unterscheidung fester Teerkohlenwasserstoffe auf mikrochemischem Wege. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., IX, 1900—01, pp. 328—331.

—— Over morphotropie onder antimonyl-tartraten van aniline en zijne homologen. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., IX, 1900—01, pp. 372—373.

1901. Over mikrochemisch onderzoek van Cerietmetalen. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., X, 1901—02, pp. 6—8.

—— Ein Beitrag zur Kenntniss der Metalle der Ceriumgruppe. Archives Néerl., 2me Série VI, 1901, pp. 67—90, av. 1 pl.

—— Onderscheiding van vaste teerkoolwaterstoffen en de microchemische analyse van ruw anthraceen. Handelingen Ned. Natuur- en Geneeskundig Congres 1901, pp. 109—112.

1902. Sur la détermination des principales impuretés de l'anthracène. Recueil d. trav. chim. d. P.-B., XXI, 1902, pp. 252—253.

—— Mikrochemischer Nachweis von Alkylaminen. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 41, 1902, pp. 269—279. — Over

mikrochemische opsporing en onderscheiding van alkylamines. Amsterdam, Verslagen Kon Akad. v. Wetensch., X, 1901—02, pp. 736—738.

1902. Beiträge zur mikrochemischen Analyse organischer Verbindungen. Chemiker-Zeitung, Cöthen, 26, 1902, pp. 1125—1128, 1152—1155.

1903. Mikrochemischer Nachweis und Unterscheidung der Phenole. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 42, 1903, pp. 141—152.

—— Over het gedrag van eenige organische zuren tegenover metalen der cerium- en yttriumgroep. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., XI, 1902—03, pp. 681—683. — L'action de quelques acides organiques sur les métaux du groupe de l'Yttrium et du Cérium. Recueil d. trav. chim. d. P.-B., XXIII, 1904, pp. 413—418.

—— p-Nitrophenylhydrazin als mikrochemisches Reagens. Chemiker-Zeitung, Cöthen, 27, 1903, p. 1105.

—— Ueber das Verhalten pflanzlicher und tierischer Fasern zu Teerfarbstoffen. Chemiker-Zeitung, Cöthen, 27, 1903, pp. 1252—1254. — [Une notice concernant ce sujet, en réponse à M. Ed. Justin—Mueller] Ibid., 28, 1904, p. 111. — Over het gedrag van plantaardige en dierlijke vezels tegenover teerkleurstoffen. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. van Wetensch., XII, 1903—04, pp. 295—300.

1904. Notes from the Microchemical Laboratory at Delft. The Iron and Steel Magazine, VIII, 1904, pp. 150—155. [1])

—— [Analyse de l'ouvrage de M. C. G. Hinrichs: First Course in Microchemical Analysis. St. Louis, Mo. New-York und Leipzig, London, Paris. 1904.] Chemiker-Zeitung, Cöthen, 28, 1904, p. 788.

---

[1]) Depuis 1900 M. Behrens compta parmi les collaborateurs du „Metallographist" et ensuite de l'„Iron and Steel Magazine".

1905. Reaktionen für den mikrochemischen Nachweis organischer Basen. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 43, 1904, pp. 333—355.

—— [Rapport d'une analyse microscopique et microchimique d'un chapeau faisant partie du pivot d'un pont tournant.] [1904.] De Ingenieur, 20, 1905, pp. 17—18.

—

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur quelques dérivés du nitrile glycolique $NC—CH_2(OH)$ [1];

PAR *M.* LOUIS HENRY.

J'ai réalisé, en 1890 [2]), la synthèse du nitrile glycolique $NC—CH_2(OH)$, le plus simple des nitriles-alcools, par l'addition de l'acide cyanhydrique HCN au méthanal $H_2C=O$ aq.

Le dérivé chlorhydrique de ce nitrile, en tant qu'alcool, était connu depuis assez longtemps déjà: c'est l'acétonitrile monochloré, $ClCH_2CN$, dont l'existence remonte à 1869 [3]).

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 8, pp. 895—906, 1904.

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XIX (3), p. 350. — Voir mon mémoire: Sur les nitriles-alcools aliphatiques et leurs dérivés, dans le tome LVII (1898) des Mémoires in-8o.

[3]) C. ENGLER, Liebig's Annalen, etc., t. CXLIX, p. 304.

L'acétonitrile monochloré $NC—CH_2Cl$ s'obtient aisément par la déshydratation de l'acétamide monochlorée $ClCH_2—CO(NH_2)$ par l'anhydride phosphorique P_2O_5. On obtient un rendement plus avantageux en chassant le produit par une distillation sous pression raréfiée.

J'ajouterai encore que l'acétamide monochlorée s'obtient plus aisément par la réaction de NH_3aq sur le monochloro-acétate de méthyle $ClCH_2—CO(OCH_3)$ que sur le dérivé éthylique. Il faut éviter l'échauffement afin de sauvegarder le composant $ClCH_2$.

Le composant éther haloïde $H_2C—Cl$ jouit dans l'acétonitrile monochloré, à cause du voisinage immédiat du composant nitrile —CN, d'aptitudes réactionnelles bien autrement prononcées que celles qu'il manifeste dans le chlorure d'éthyle $H_3C—CH_2Cl$[1]).

J'ai mis à profit cette circonstance pour préparer, il y a longtemps déjà, certains composés qu'il me paraît utile de faire connaître.

Et d'abord sa réaction sur les sels potassiques des acides gras.

J'ai déjà fait connaître autrefois[2]) la réaction de l'acétonitrile monochloré sur l'acétate potassique au sein de l'alcool. Il est préférable d'employer des sels secs $C_nH_{2n+1}—COOK$ en l'absence de tout liquide dissolvant.

On opère dans un ballon surmonté d'un tube droit servant de réfrigérant pour la condensation éventuelle des vapeurs et l'on chauffe au bain d'air (appareil de von Babo).

On chasse le produit formé par une distillation sous pression raréfiée.

L'acétonitrile monochloré bouillant à 124°, sous la pression ordinaire, la réaction s'effectue rapidement. Les rendements sont satisfaisants.

Formiate nitrilo-glycolique

$NC—CH_2(CHO_2)$.

La préparation de ce corps a été réalisée à différentes fois. Voici le détail d'une de ces opérations:

---

[1]) Alors que leur mélange en quantités équimoléculaires est soumis à l'action d'un corps tel que NaI, $K—C_2H_3O_2$, etc., présenté en la quantité nécessaire pour réagir sur un seul $H_2C—Cl$, en vase clos en présence de l'alcool méthylique, on constate que l'acétonitrile $NC—CH_2Cl$ est seul atteint.

[2]) Voir mon mémoire cité plus haut.

25 grammes de $Cl\,CH_2—CN$ ont été chauffés avec 30 grammes — donc un léger excès -- de $K—CHO_2$ fondu, en morceaux, et sec. Le formiate se gonfle, sa masse se délite et devient volumineuse. Après une demi-heure de chauffe, la réaction paraît terminée.

Le produit formé est chassé par une distillation sous pression raréfiée. C'est un liquide incolore, exhalant une odeur prussique. On en recueille 22 grammes; il en faudrait théoriquement 27 à 28. La presque totalité passe à une première distillation de 165° à 174° sous la pression ordinaire.

Le produit bout fixe à une seconde rectification à 172°—173° sous la pression de 759 millimètres.

On y a trouvé 16.11 et 16.23 % d'azote; la formule en demande 16.47 %.

Le formiate glycolique constitue un liquide incolore mobile, peu odorant.

Sa densité à 20° est égale à 1.182. Son indice de réfraction, à la même température (ligne du sodium dans l'appareil de Pulfrich), a été trouvé égal à 1.40918. Ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire égal à 17.77; le calcul conduit à 17.43.

Ce corps est insoluble dans l'eau, qui le décompose en ses générateurs, l'acide formique et le nitrile glycolique, mais moins rapidement qu'on pourrait le présumer. On peut en juger par ce qui suit: On a chauffé $0^{gr}2824$ de cet éther avec un grand excès d'eau. Après un quart d'heure de chauffe, le liquide insoluble avait disparu, mais la titration de l'acide formé a constaté que la décomposition n'était pas complète. Elle l'est devenue, après une nouvelle caléfaction, qui a été prolongée pendant une demi-heure, trop longtemps sans doute. Le poids moléculaire du produit, correspondant à la quantité d'acide mis en liberté et constaté par titration, a été trouvé égal à 83.70; le poids moléculaire théorique est 85.0.

Une autre fois, 10 grammes de cet éther formo-glyco-

lique ont été mélangés avec 10 grammes d'eau, soit 5 molécules. Après cinq minutes d'ébullition, le liquide insoluble avait disparu et la masse est restée homogène par le refroidissement. On a encore chauffé pendant une demi-heure. Le liquide saturé par du carbonate monosodique et traité par l'éther a laissé après expulsion de celui-ci un produit liquide, soluble dans l'eau, qui était du nitrile glycolique $NC—CH_2(OH)$.

Cet éther subit aisément l'action de l'alcool méthylique. Il en résulte du formiate de méthyle $H_3C(CHO_2)$ et du nitrile glycolique, aisés à séparer par distillation. Voici le détail d'une opération de ce genre:

11 grammes de $NC—CH_2(CHO_2)$ ont été chauffés, en vase clos à 100°, pendant environ sept heures avec 40 grammes d'alcool méthylique sec, soit environ 10 molécules. Le liquide est resté incolore. A l'ouverture du tube, on constate une légère odeur prussique; sans doute qu'une partie de l'alcool $H_3C—OH$ a réagi à la façon d'un alcali pour scinder le noyau C_2.

$$NC—CH_2(CHO_2) + HOCH_3 = NCH + CH_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHO_2 \end{matrix}$$

ou

$$CH_2 = O + CH_3(CHO_2).$$

A la distillation, le liquide commence à passer vers 35°. C'est du formiate de méthyle qui, avec H_2SO_4, fait effervescence et donne du gaz CO. Le thermomètre monte rapidement vers 60°, où il reste fixe pendant assez longtemps. La distillation ayant été continuée jusqu'à ce que le thermomètre marquât 100°, il est resté dans le ballon 7 à 8 grammes d'un produit soluble dans l'eau. Il en faudrait théoriquement 7 grammes pour $NC—CH_2(OH)$. Ce reste, distillé sous une pression de 35 millimètres, a passé presque en entier à 125°. C'est donc du nitrile glycolique $NC—CH_2(OH)$.

Acétate nitrilo-glycolique
$NC—CH_2(C_2H_3O_2)$.

La réaction de l'acétonitrile monochloré sur l'acétate potassique sec et fondu s'accomplit rapidement et plus nettement qu'alors qu'on la réalise au sein de l'alcool [1]). La masse brunit faiblement. On extrait le produit par une distillation sous pression raréfiée. Le produit bout en très grande partie, du premier coup, à 179°—180°, sous la pression de 755 millimètres.

La densité de cet acétate à 20° est égale à 1.103.

Son indice de réfraction, à la même température, est 1.4107; d'où l'on déduit son pouvoir réfringent moléculaire:

Calculé	22.03
Trouvé	22.28.

La décomposition par l'eau de cet éther est aussi beaucoup moins facile qu'on ne pourrait le supposer, et en tout cas beaucoup plus dificile que celle du dérivé formique. Voici le détail d'une réaction de ce genre:

10 grammes de cet acétate glycolique nitrilé $NC—CH_2(C_2H_3O_2)$ ont été ajoutés à 10 grammes d'eau, ce qui correspond à 5 molécules environ. La masse a été soumise à l'ébullition dans un appareil à spirale réfrigérante. L'éther insoluble entre vite en dissolution à chaud. Après cinq heures d'ébullition, du liquide insoluble se précipitait encore par le refroidissement. La liqueur était devenue fortement acide. On a encore chauffé pendant cinq heures consécutives. Le liquide, fortement acide, ne manifestait aucune réaction avec le réactif de Nessler, donc absence de NH_3 et de sel ammoniacal; il n'exerçait non plus aucune réduction sur l'argent ammoniacal, donc pas de méthanal. Saturée par $KHCO_3$, la masse liquide, après une vive effervescence, laisse précipiter un liquide, insoluble. On

[1]) Voir mon mémoire cité plus haut.

traite le tout par l'éther. Après expulsion de celui-ci, il reste un liquide à odeur prussique qui n'est qu'en partie soluble dans l'eau: c'est un mélange de l'acétate primitif et du nitrile glycolique formé $NC—CH_2(OH)$, que K_2CO_3 expulse de sa solution aqueuse sous forme d'une couche insoluble surnageante.

Propionate nitrilo-glycolique
$NC—CH_2(C_3H_5O_2)$.

20 grammes de $NC—CH_2Cl$ ont été chauffés au bain d'air, avec un léger excès de propionate potassique, fondu en morceaux. Après une demi-heure, la réaction est terminée et l'on ne voit plus rien se condenser dans le tube réfrigérant.

Par distillation sous pression raréfiée, on recueille 26 à grammes de produit, ce qui correspond à un rendement intégral. Une seule distillation suffit pour obtenir un produit pur.

On y a trouvé 12.39 % d'azote; le calcul en demande 12.39 %.

Cet éther constitue un liquide incolore, mobile, peu odorant, insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle.

Sa densité à 20° est égale à 1.062. Il bout, sous la pression de 759 millimètres, à 188°—189°.

Son indice de réfraction à 20° est 1.41662, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire égal à 26.68, alors que la théorie conduit à 26.63.

Butyrate nitrilo-glycolique normal
$NC—CH_2(C_4H_7O_2)$.

La réaction de l'acétonitrile monochloré sur le butyrate potassique normal, fondu, se passe avec la même régularité facile; 7 grammes de nitrile et 12 grammes de

sel ont été mis en réaction. Le rendement approche de l'intégralité.

On a trouvé dans cet éther 10.90 % d'azote; la théorie en demande 11.03.

C'est un liquide exhalant une faible odeur butyrique, insoluble dans l'eau et bouillant à 200°, sous la pression de 758 millimètres.

Son indice de réfraction à 20° est égal à 1.42131, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire égal à 31.53, alors que la théorie conduit à 31.28.

La comparaison de ces divers éthers cyanés entre eux et avec les éthers éthyliques correspondants permet de faire quelques remarques qui ne sont pas dénuées d'intérêt.

a) *Comparaison entre eux.*

La volatilité et la densité à l'état liquide éprouvent dans la série des modifications d'ordre inverse, diminution de volatilité et élévation graduelle du point d'ébullition, en même temps diminution graduelle de la densité.

$NC—CH_2(C_nH_{2n-1}O_2)$.

	Ébullition.	Densité à 20°.
Formiate	172°	1.182
Acétate	180°	1.103
Propionate	188°	1.062
Butyrate	200°	1.021

b) *Comparaison avec les éthers éthyliques.*

Le groupement CN, correspondant à CH_3, représente une fraction du poids moléculaire d'autant moindre que celui-ci est plus considérable; aussi la différence qui sépare un éther de son correspondant cyané va-t-elle en s'affaiblissant à mesure que le poids moléculaire augmente.

$$\begin{array}{lll} H_2C—CH_2(CHO_2) & 74 > 11 & \text{Eb. } 55° > +117° \\ NC—CH_2(CHO_2) & 85 & \phantom{\text{Eb. }} - 172° \end{array}$$

$$11 = 14.86\ \%.$$

$H_3C—CH_2(C_2H_3O_2)$	88	Eb. 77°	103°
$NC—CH_2(C_2H_3O_2)$	99	— 180°	

$11 = 12.50\,\%$.

$H_3C—CH_2(C_3H_5O_2)$	102	Eb. 99°	89°
$NC—CH_2(C_3H_5O_2)$	113	— 188°	

$11 = 10.78\,\%$.

$H_3C—CH_2(C_4H_7O_2)$	116	Eb. 120°	80°
$NC—CH_2(C_4H_7O_2)$	127	— 200°	

$11 = 9.48\,\%$.

Dans mon mémoire Sur les nitriles alcools aliphatiques, etc., déjà cité dans le courant de cette note, j'ai décrit les alcools cyano-éthylique $CN—CH_2—CH_2(OH)$ et cyano-propylique $CN—(CH_2)_2—CH_2(OH)$, ainsi que leurs dérivés acétiques. Il n'est pas inutile de faire remarquer que c'est à l'étage C_2 dans les dérivés glycoliques que l'on observe les différences minima dans les points d'ébullition entre les dérivés $—CH_3$ et les dérivés nitrilés correspondants —CN.

$H_3C—CH_2(OH)$	Eb. 78°	+ 105°.
$NC—CH_2—(OH)$	— 183°	
$CH_3—CH_2(C_2H_3O_2)$	Eb. 77°	103°
$CN—CH_2(C_2H_3O_2)$	— 180°	
$CH_3—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 97°	125°—128°
$CN—CH_2—CH_2(OH)$	— 222°—225°	
$CH_3—CH_2—CH_2(C_2H_3O_2)$	Eb. 99°	116°
$CN—CH_2—CH_2(C_2H_3O_2)$	— 215°	
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 116°	122°—124°
$CN—CH_2—CH_2—CH_2(OH$	— 238°—240°	
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2(C_2H_3O_2)$	Eb. 120°	117°.
$CN—CH_2—CH_2—CH_2(C_2H_3O_2)$	— 237°	

Cette différence tient évidemment au voisinage immédiat du composant $\underset{|}{CN}$ et $-CH_2(OH)$, $\underset{|}{CN}$ et $CH_2(C_2H_3O_2)$ à l'étage C_2.

J'avais espéré pouvoir faire connaître en même temps que les éthers nitrilo-glycoliques d'acides gras, l'éther simple du nitrile glycolique lui-même $(CN-CH_2)_2O$. Je ne suis pas encore parvenu à l'obtenir: peut-être réussirai-je à le former en faisant réagir l'oxyde de méthyle bi-bromé bi-primaire $(BrCH_2)_2O$, sur l'un ou l'autre cyanure métallique.

L'acétonitrile monochloré réagit aisément et vivement avec l'ammoniaque et les amines mono- et bi-substituées qui s'y rattachent. Sa réaction est la plus simple avec les bases imidées $HN-XX'$. Je me suis occupé surtout de celles-là [1]).

Je n'ai employé que la diéthylamine, la dipropylamine primaire, la di-isobutylamine et la pipéridine. Il en faut deux molécules pour une seule du nitrile chloré, la seconde reste en combinaison avec l'acide chlorhydrique formé. Alors que la réaction est réalisée au sein de l'éther, ce sel se sépare à l'état cristallin. Après l'expulsion de l'éther, on introduit la masse restante dans l'eau qui dissout le chlorhydrate et laisse l'amine cyanée formée sous forme d'huile insoluble.

Toutes ces bases cyanées $NC-CH_2-NX_2$ se font plus commodément et plus économiquement par la réaction des amines bi-substituées $HN-X_2$ sur le nitrile glycolique lui-même

$$NC-CH_2(OH) + NH-X_2 = NC-CH_2-NX_2 + HOH.$$

Dans ce cas, une seule molécule du composé ammoniacal suffit. Je m'occuperai de ces combinaisons dans un mémoire spécial consacré aux amines cyanées de diverse nature, produites à l'aide des nitriles-alcools, etc., pri-

---

[1]) Ces recherches datent de l'été de 1894.

maire comme $NC-CH_2$ (OH), secondaires, NC—CH (OH)—, et tertiaires, NC—C (OH) $<$. Je n'envisagerai ici ces composés qu'au point de vue de leur volatilité par rapport aux bases tertiaires éthyliques correspondantes, $(H_3C-CH_2)NX_2$

$H_3C-CH_2-N(CH_3)_2$ [1])	Eb.	28°— 30°	$>$ + 110°
$NC-CH_2-N(CH_3)_2$	—	139°—140°	
$H_3C-CH_2-N(C_2H_5)_2$	Eb.	89°	$>$ + 81°
$NC-CH_2-N(C_2H_5)_2$	—	170°	
$H_3C-CH_2-N(C_3H_7)_2$	Eb.	132°—134°	$>$ + 70°
$NC-CH_2-N(C_3H_7)_2$	—	200°—202°	
$H_3C-CH_2-(N=C_5H_{10})$ [2])	Eb.	128°	$>$ 82°
$NC-CH_2-(N=C_5H_{10})$	—	210°	

On voit qu'il en est ici comme dans les éthers éthyliques des acides gras: la cyanation du composant CH_3— changé en CN— détermine une élévation dans le point d'ébullition, qui va en diminuant à mesure que s'élève le poids moléculaire [3]).

---

[1]) Produit de l'action de l'iodure d'éthyle H_3C-CH_2I sur la diméthylamine $NH(CH_3)$aq. (L. H.).

[2]) Pipéridique.

[3]) Le plus bel exemple d'un fait de ce genre nous est fourni par l'acétonitrile et ses dérivés chlorés sur lesquels j'ai déja attiré l'attention.

H_3C-CH_3	Eb.	— 85°	$>$ + 167°
$NC-CH_3$	—	+ 82°	
H_3C-CH_2Cl	Eb.	12°	$>$ + 112°
$NC-CH_2Cl$	—	124°	
$H_3C-CHCl_2$	Eb.	59°	$>$ 53°
$NC-CHCl_2$	—	112°	
H_3C-CCl_3	Eb.	75°	$>$ + 8°
$NC-CCl_3$	—	83°	

Je m'occuperai, dans une communication ultérieure, de la réaction de l'acétonitrile monochloré sur les dérivés sodés des alcools et divers composés métalliques se rattachant soit aux mercaptans, soit à certains produits renfermant le composant $H_2\underset{|}{C}—Na$, $H\overset{|}{C}—Na$ ou $—\underset{|}{C}—Na$.

En terminant, j'aime à constater la part qui revient à mon assistant, M. Auguste de Wael, dans la partie expérimentale de ces recherches.

Sur l'éther amidé $(H_2N)CH_2-CH_2(OC_2H_5)$ [1],

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Au cours d'un article inséré dans le Bulletin de l'Académie pour 1900 [2]), intitulé: Sur les amino-alcools, je me suis occupé de la volatilité dans cette classe de composés à fonctions multiples. J'ai fait remarquer, notamment en ce qui concerne le dérivé en C_2, ce qu'ils présentent d'extraordinaire et en apparence d'exceptionnel sous ce rapport.

Le remplacement, vis-à-vis du carbone, de HO—, 17 en poids, par $—NH_2$, 16 en poids, ne modifie pas sensiblement le poids moléculaire, mais vu la différence considérable qu'il y a dans les points d'ébullition des hydrures de ces radicaux

$$\begin{array}{ll} H—OH & \text{Eb. } +100^c \\ H—NH_2 & \text{— — } 33^\circ \end{array} > 133^\circ,$$

la volatilité est profondément modifiée et le point d'ébullition notablement abaissé à la suite d'une substitution de ce genre

$$\begin{array}{ll} H_3C—CH_2(OH) & \text{Eb. } +78^\circ \\ H_3C—CH_2(NH_2) & \text{— } +19^\circ \end{array} > -59^\circ.$$

Il n'en est pas précisément ainsi dans le glycol éthylénique $(HO)CH_2—CH_2(OH)$. Quoique les deux groupe-

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), nos. 9—10, pp. 984—994, 1904.

[2]) Classe des sciences, pp. 584 et suivantes. Voir ce Rec. XX, p. 8.

ments —OH y soient parfaitement identiques, malgré leur différence de valeur fonctionnelle vis-à-vis de certains réactifs, leur remplacement successif par $—NH_2$ détermine, dans le point d'ébullition du composé primitif, des abaissements très notablement différents.

$(HO)CH_2—CH_2(OH)$	Eb. + 197°	
		> — 28°
$(HO)CH_2—CH_2(NH_2)$	— + 171°	
		> — 55°
$(H_2N)CH_2—CH_2(NH_2)$	— + 116°	

L'éthanol-amine $(HO)CH_2—CH_2(NH_2)$, éb. 171°, se fait donc remarquer par l'élévation relative de son point d'ébullition. Celle-ci apparaît avec un nouveau degré d'évidence, si l'on compare, au point de vue de leur volatilité respective, des dérivés correspondants en C_2 renfermant les composants $H_2C—Cl$ et $H_2C—NH_2$. Par suite de la différence de volatilité qui existe entre les hydrures des radicaux —Cl et $—NH_2$

H—Cl	Eb. — 83°7	
		> — 50° [1]),
$H—NH_2$	— — 33°	

le remplacement de —Cl, vis-à-vis de C, par NH_2, a pour conséquence une élévation dans le point d'ébullition du composé primitif. Or, on observe sous ce rapport une différence considérable entre les dérivés chlorhydriques correspondants, de l'alcool et du glycol, et les dérivés amidés correspondants aussi.

$H_3C—CH_2Cl$	Eb. + 12°	
		> + 7°
$H_3C—CH_2(NH_2)$	— + 19°	
$(HO)CH_2—CH_2 . Cl$	Eb. + 130°	
		> + 41°.
$(HO)CH_2—CH_2(NH_2)$	— + 171°	

Ce devrait être l'inverse, puisque l'on constate que l'élévation déterminée dans le point d'ébullition par cette substitution est, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant

[1]) Th. Estreicher.

plus considérable que le poids moléculaire du dérivé chlorhydrique est plus faible [1]).

	Poids moléculaire.
$C_2H_5—Cl$	64.5
$C_2H_4(OH)Cl$	80.5

Le chlorure de propyle primaire $H_3C—CH_2—CH_2Cl$, qui a pour poids moléculaire 78.5, donc presque celui de la monochlorhydrine éthylénique, bout à 46°, alors que l'amine correspondante $H_3C—CH_2—CH_2(NH_2)$ bout seulement à 49°—50°.

J'avais attribué l'élévation extraordinaire du point d'ébullition de l'éthanol-amine à une réaction combinative du composant alcool $H_2C—OH$ avec le composant amine $H_2C—NH_2$, déterminant vraisemblablement une association polymoléculaire se résolvant à 171° en molécules simples $(HO)CH_2—CH_2(NH_2)$, ainsi que l'indique la densité de la vapeur. On sait, en effet, que les amines se combinent en s'échauffant, quoique moins fortement, avec les alcools libres de même qu'avec l'eau elle-même. Les amines ne se combinant pas, du moins pas d'une manière directement appré-

---

[1]) Voici ce qui se constate en fait:

$H_3C—Cl$	Eb. — 23°	> + 17°
$H_3C—NH_2$	— — 6°	
$H_3C—CH_2—Cl$	Eb. + 12°	> + 7°
$—CH_2—NH_2$	— + 19°	
$H_5C_2—CH_2—Cl$	Eb. + 46°	> + 3°
$—CH_2—NH_2$	— + 49°	
$H_7C_3—CH_2—Cl$	Eb. 78°	> + 2°
$—CH_2—NH_2$	— 76°	
$H_9C_4—CH_2Cl$	Eb. 107°	> — 4°.
$—CH_2—NH_2$	— 103°	

A partir de cet étage C_5, on voit même que la différence change de signe et devient négative. Les amines sont plus volatiles que les éthers chlorhydriques correspondants.

ciable, avec les éthers simples, j'avais annoncé que l'éther, amidé $(H_2N)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$ ne présenterait pas dans son point d'ébullition le caractère extraordinaire que l'on constate dans l'éthanol-amine $(H_2N)CH_2—CH_2(OH)$, et que ses relations de volatilité avec d'autres dérivés en C_2 correspondants, et notamment avec la mono-chlorhydrine $(HO)CH_2—CH_2Cl$, se montreraient normales [1]).

L'un de mes élèves, M. Vekemans, s'est efforcé, l'an dernier, de vérifier cette supposition en appelant à l'existence l'éther amidé et d'autres composés analogues. Dans ce but, il a fait divers essais, notamment l'hydrogénation du nitrile éthyl-oxy-acétique $NC—CH_2(OC_2H)_5$, éb. 135°, composé que j'ai fait connaître autrefois [2]) et qui s'obtient aisément par la déshydratation de l'amide éthyl-oxy-acétique $(C_2H_5O)CH_2—CO(NH_2)$. Malheureusement, cette recherche est demeurée sans résultat: il paraîtrait que, sous l'influence de l'hydrogène naissant, le noyau C_2 se scinde en produisant deux composés mono carbonés.

Je me proposais de faire reprendre dans mon laboratoire cette question dans le courant de l'hiver prochain et d'utiliser dans ce but l'action de l'éther iodé primaire $ICH_2—CH_2(OC_2H_5)$, composé qui s'obtient sans grande difficulté, sur l'ammoniaque elle-même, mais j'ai appris, dans le dernier fascicule du Bulletin de la Société chimique de Berlin [3]), paru pendant les vacances, que M. L. Knorr avait préparé ce composé. Après des essais infructueux pour l'obtenir à l'aide de l'éthanol amine $(H_2N)CH_2—CH_2(OH)$, il a réussi à le faire aisément par la réaction de l'éthyl-amine monochlorée ou monobromée primaire sur l'éthylate de sodium

$$(H_2N)CH_2—CH_2X + NaOC_2H_5 = NaX + (H_2N)CH_2 — CH_2(OC_2H_5).$$

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), p. 601, (1900).

[2]) Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXXV (2), p. 211 (année 1873).

[3]) Tome XXXVII, page 3506· Fascicule paru le 24 septembre 1904.

L'amino-éther $(H_2N)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$, produit de cette réaction, constitue, selon M. L. Knorr, un liquide soluble dans l'eau, à odeur fortement ammoniacale et bouillant à 108°—109° sous la pression de 750 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. C'est précisément le point d'ébullition de l'éther chloré primaire correspondant $ClCH_2—CH_2(OC_2H_5)$ [1].

Mes prévisions se sont ainsi trouvées parfaitement confirmées, et la régularité, si gravement troublée à l'étage C_2, quant à la volatilité relative dans les dérivés amido-hydroxylés, est rétablie dans les dérivés amido-éthyloxylés correspondants. C'est ce qui résultera à suffisance du rapprochement des points d'ébullition suivants:

a)	$H_3C—CH_2(OC_2H_5)$	Eb. 35°	> — 16°
	$H_3C—CH_2(NH_2)$	— 19°	
	$(H_5C_2O)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$	Eb. 123°	> — 14° à 15°
	$(H_5C_2O)CH_2—CH_2(NH_2)$	— 108°—109°	
b)	$H_3C—CH_2Cl$	Eb. + 12°	> + 7°
	$H_3C—CH_2(NH_2)$	— + 19°	
	$(H_5C_2O)CH_2—CH_2Cl$	Eb. 108°	> + 0°
	$(H_5C_2O)CH_2—CH_2(NH_2)$	— 108°	
	$(C_2H_5O)CH_2—CH_2 . Cl$	Eb. 108°	+ 0°
	ou $C_4H_9OCl = 98.5$		
	$(C_2H_5O)CH_2 — CH_2(NH_2)$	— 108°	
	$C_5H_{11}Cl$	Eb. + 106°	— 3°.
	$= 106°5$		
	$C_5H_{11}(NH_2)$	— + 103°	

L'éther amidé bouillant à 108° s'éloigne extraordinairement de son dérivé hydroxylé sous le rapport de la volatilité.

---

[1]) Voir ma notice Sur les dérivés haloïdes primaires de l'éther ordinaire (Comptes rendus, t. C. p. 1007, année 1885).

$(NH_2)CH_2—CH_2(OH)$ Eb. 171°
$(NH_2)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$ — 108° > — 63°.

On n'observe nulle part à l'étage C_2 un abaissement du point d'ébullition aussi considérable du chef de la transformation du composant alcool $H_2C—OH$ en composant oxy-éthylé $H_2C—OC_2H_5$.

$H_3C—CH_2(OH)$ Eb. 78°
$H_3C—CH_2(OC_2H_5)$ — 35° > — 43°

$ClCH_2—CH_2(OH)$ Eb. 130°
$ClCH_2—CH_2(OC_2H_5)$ — 108° > — 22°

$(H_5C_2O)CH_2—CH_2(OH)$ Eb. 135°
$(H_5C_2O)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$ — 123° > — 12°.

Dans le système bi-carboné général $(X)CH_2—CH_2(OH)$, le remplacement de l'hydroxyle—OH par le groupement équivalent oxy-éthyle $—OC_2H_5$ a pour conséquence générale un abaissement dans le point d'ébullition. Son importance dépend de deux circonstances principales:

a) Du poids du groupement X du fragment $X—CH_2$ de ce système. Cet abaissement est d'une manière générale, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus faible que ce groupement X a lui-même un poids plus considérable.

A ce titre, il est au maximum, d'une manière absolue, dans l'alcool éthylique $(H)CH_2—CH_2(OH)$; d'une manière relative, quand on considère les alcools homologues $(C_nH_{2n+1})H_2C—CH_2(OH)$, dans l'alcool propylique $(H_3C)CH_2—CH_2(OH)$

$(H)CH_2—CH_2(OH)$ Eb. 78°
$CH_2(OC_2H_5)$ — 35° > — 43°

$(H_3C)CH_2—CH_2(OH)$ Eb. 97°
$CH_2(OC_2H_5)$ — 64° > — 33°

$(H_5C)CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 116°	— 24°.
$CH_2(OC_2H_5)$	— 92°	
etc.	etc.	

b) De la nature de ce groupement X. Quelques exemples mettront ce fait suffisamment en lumière.

1° Groupements X, fonctionnellement équivalents, mais différents de poids et d'énergie chimique.

Cl $CH_2—CH_2(OH)$ (35.5)	Eb. 130°	— 22°
$—CH_2(OC_2H_5)$	— 108°	
Br $CH_2—CH_2(OH)$ (80)	Eb. 149°—150°	— 20°—22°.
$—CH_2(OC_2H_5)$	— 128°—129°	

2° Poids presque semblables, mais différence fonctionnelle.

$(HO)CH_2—CH_2(OH)$ (17)	Eb. 197°	— 62°
$—CH_2(OC_2H_5)$	— 135°	
$(NH_2)CH_2—CH_2(OH)$ (16)	Eb. 171°	— 63°
$—CH_2(OC_2H_5)$	— 108°	
$(CH_3)CH_2—CH_2(OH)$ (15)	Eb. 97°	— 35°.
$—CH_2(OC_2H_5)$	— 64°	

On voit ici à l'évidence (*a*) qu'il s'exerce une action combinative entre les radicaux —OH et $—NH_2$ qui n'existe pas entre ces radicaux et les radicaux $—CH_3$ et $—OC_2H_5$.

2° Que cette action paraît s'exercer avec une énergie approximativement égale entre —OH et —OH lui-même d'une part, et entre —OH et $—NH_2$ d'autre part.

La comparaison des densités à l'état liquide de divers de ces dérivés correspondants permet de constater d'une manière intéressante la réaction combinative du composant $(HO)CH_2$ alcool sur le composant $(NH_2)CH_2$ amine dans l'éthanol-amine.

Le remplacement de HO— dans les alcools par $—NH_2$ détermine une diminution dans la densité à l'état liquide. Elle a la valeur suivante à l'étage C_3, entre l'alcool propylique normal et la propylamine:

	Densité.
$(H_3C)—CH_2—CH_2(OH)$	0.8066 à 15°
$—CH_2(NH_2)$	0.7222 à 15°
Différence:	0.0844

Entre le glycol éthylénique et l'éthanol-amine, cette différence n'est plus que le quart de la précédente.

$(HO)CH_2—CH_2(OH)$	1.043 à 20°
$—CH_2(NH_2)$	1.022 à 20°
Différence:	0.021

Mais entre l'éthanol-amine et l'éthylène-diamine, où cette réaction combinative n'existe plus, cette différence de densité prend une valeur considérable, presque la moitié plus forte que celle que l'on constate entre l'alcool propylique et la propylamine.

$(H_2N)CH_2—CH_2(OH)$	1.022 à 20°
$—CH_2(NH_2)$	0.902 à 15° [1])
Différence:	0.120

Ces chiffres 0.0844, 0.021 et 0.120 sont sensiblement dans les rapports 4, 1 et 6.

On peut prévoir que la différence de densité entre $(C_2H_5O)CH_2—CH_2(OH)$ et $(C_2H_5O)CH_2—CH_2(NH_2)$ sera plus considérable que celle que l'on constate entre $(HO)CH_2—CH_2(OH)$ et $(HO)CH_2—CH_2(NH_2)$.

C'est un point que je ne suis pas à même de préciser en fait, M. L. Knorr n'indiquant pas la densité de son éther amidé $(C_2H_5O)CH_2—CH_2(NH_2)$.

---

[1]) Kraut. La densité pour 20° n'est pas indiquée. Étant encore plus faible, peut-être deviendrait-elle 0.126 ou 6 fois 0.021.

Sur la fusibilité dans la série des glycols normaux bi-primaires $(HO)CH_2-(CH_2)_n-CH_2(OH)$ [1],

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Je me suis occupé à diverses reprises de la variation alternante de certaines propriétés physiques telles que la fusibilité, la solubilité, la volatilité et même l'aspect extérieur dans les séries des dérivés aliphatiques normaux $\geqslant C-(CH_2)_n-C \leqslant$ [2].

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), no. 12, 1142—1149, 1904.

[2]) En voici la liste:

a) Communications insérées dans les COMPTES RENDUS de l'Académie des sciences de Paris:

1° Sur la fusibilité dans la série oxalique, t. XCIX, p. 1157; t. C, p. 60 (année 1885).

2° Sur les nitriles pyrotartrique et succinique normaux, t. C. p. 742 (année 1885).

3° Sur les amides du groupe oxalo-adipique, t. C, p. 943 (année 1885).

4° Sur le nitrile malonique, t. CII, p. 1394 (année 1886).

5° Sur les dinitriles normaux, t. CII, p. 1481 (année 1886).

b) Dans le Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, Classe des sciences:

1° Sur l'alternance de volatilité dans la série des chlorures acides normaux $C_nH_{2n+1}-COCl$, p. 63 (année 1890). — Voir ce Recueil XVIII, p. 247.

2° Sur l'alternance de volatilité dans la série des diamines normales et primaires $(H_2N)CH_2-(CH_2)_n-CH_2(NH_2)$. p. 795 (année 1900). — Voir ce Recueil XX, p, 1.

3° Sur le dinitrile adipique $(CH_2)_n-(CN)_2$, p. 367 (année 1901). Voir ce Recueil XXI, p. 1.

Les plus simples, parmi ces séries, sont celles des dérivés bi-primaires $\acute{X}CH_2—(CH_2)_n—CH_2\acute{X}$, et dans ceux-ci, il n'en est pas de plus intéressants, à tous les points de vue, que les glycols de la formule générale $(HO)CH_2—(CH_2)_n—CH_2(OH)$.

Restreint pendant très longtemps à ses deux premiers termes, en C_2 et en C_3, les glycols éthylénique $(HO)CH_2—CH_2(OH)$ et triméthylénique $(HO)CH_2—CH_2—CH_2(OH)$, le groupe de ces composés s'est considérablement développé dans le courant de ces dernières années: sauf le terme en C_7, le glycol pimélique $(HO)CH_2—(CH_2)_5—CH_2(OH)$, il est complet jusqu'à l'étage C_{10} inclus. On doit regretter toutefois que le point de fusion du glycol glutarique ou penta-méthylénique $(H_2C)_3—(CH_2—OH)_2$ n'ait pas encore pu être indiqué par son auteur, M. l'abbé J. Hamonet.

Quoi qu'il en soit, voici la série complète de ces composés, avec leurs points de fusion, telle qu'elle existe en ce moment.

Etage.	Formule.	Point de fusion.
C_2	$(HO)CH_2—CH_2(OH)$	— 12° [1])
C_3	$(HO)CH_2—(CH_2)_1—CH_2(OH)$	— 53° [2])

[1]) Le point de fusion du glycol éthylénique n'a pas été indiqué par l'auteur de ce composé, Ad. Wurtz. Je me suis occupé de le déterminer au cours d'un travail, fait il y a longtemps déjà et que je n'ai pas encore publié, sur la fusibilité relative des composés $\geqslant C—C \leqslant$ et $\geqslant C—CH_2—C \leqslant$. Je trouve dans mes notes qu'un échantillon de glycol $C_2H_4(OH)_2$, qui avait bouilli d'une manière constante à 200°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur, sous la pression de 764 millimètres, cristallisait en lamelles dans un mélange réfrigérant de neige carbonique et d'éther, et fondait fixe à 14°8. J'ai trouvé d'autres fois —14°5 et —15° pour le point de fusion.

En 1885, G. Bouchardat a indiqué —11°5 pour le point de fusion du glycol ordinaire. Tout récemment, en 1899, MM. Ladenburg et Krügel ont indiqué —17°4.

Le chiffre de Bouchardat a été confirmé par M. De Forcrand. C'est celui que j'ai choisi, en l'arrondissant (—12°), comme étant le plus élevé.

[2]) Détermination personnelle. Le point de fusion de $(H_2C)_3—(OH)_2$ n'est jusqu'ici indiqué nulle part.

Etage.	Formule.	Point de fusion.
C_4	$(HO)CH_2—(CH_2)_2—CH_2(OH)$	+ 16° [1])
C_5	$(HO)CH_2—(CH_2)_3—CH_2(OH)$	— [2])
C_6	$(HO)CH_2—(CH_2)_4—CH_2(OH)$	+ 41° [3])
C_7	. . . . .	
C_8	$(HO)CH_2—(CH_2)_6—CH_2(OH)$	+ 63° [4])
C_9	$(HO)CH_2—(CH_2)_7—CH_2(OH)$	+ 45°5 [5])
C_{10}	$(HO)CH_2—(CH_2)_8—CH_2(OH)$	+ 71°5 [6])

[1]) C'est le point de fusion indiqué par M. l'abbé HAMONET, qui a obtenu, le premier, le glycol succinique à l'état de pureté.

Avant la publication du mémoire de mon savant collègue de l'Institut catholique de Paris, j'avais obtenu ce composé par la réaction de l'acide azoteux sur l'alcool amido-butylique normal $(H_2N)CH_2—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$, dérivé de l'alcool cyano-butylique correspondant $NC—CH_2—CH_2 - CH_2(OH)$. Mon produit était moins pur que celui de M. l'abbé HAMONET et renfermait probablement, comme cela arrive parfois, un peu de dérivé secondaire $CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2(OH)$.

[2]) Ce produit a pour auteur M. l'abbé HAMONET. „Refroidi dans un mélange de neige carbonique et d'éther, il prend, dit-il, l'aspect d'un solide amorphe, mais sans présenter de traces de cristallisation."

[3]) Le glycol hexaméthylénique ou adipique $(CH_2)_6—(OH)_2$ a été mis au jour aussi par M. l'abbé HAMONET, au cours de ses remarquables études synthétiques sur les glycols normaux bi-primaires $(HO)CH_2—(CH_2)_n—CH_2(OH)$. Il lui attribue 42° pour point de fusion. (Comptes rendus, etc, 23 janvier 1903.)

Deux méthodes analogues de préparation des glycols ont été proposées et réalisées simultanément, ou à peu près, dans ces derniers temps:

a) L'une consiste dans la réduction hydrogénée des diamides, $C_nH_{2n}—(CO—NH_2)_2$.

Elle a été mise en pratique dans le laboratoire de M. le professeur LIEBEN, à Vienne, par MM. E. LOEBL et R. SCHEUBLE.

b) L'autre consiste dans la réduction, hydrogénée aussi, des éthers méthylique, etc., des acides bibasiques. Elle a pour auteur M. L. BOUVEAULT.

[4]) Détermination de MM. L. BOUVEAULT et G. BLANC (Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXXI, p. 1204 [1904]. MM. LOEBL et SCHEUBLE indiquent 60°.

[5]) R. SCHEUBLE et LOEBL, De la réduction de l'amide azélaïque. (MONATSHEFTE, etc., t. XXV [1904], p. 1085.) Les auteurs indiquent 45°5.

[6]) Détermination de MM. BOUVEAULT et BLANC (Bulletin de la Société chimique de Paris, p. 1205). MM. LOEBL et SCHEUBLE indiquent 70°.

L'examen de ce relevé permet de constater deux faits généraux :

1° La diminution progressive de la fusibilité attestée par l'élévation du point de fusion, à mesure que l'on s'élève plus haut dans l'échelle de carburation ;

2° Comme dans d'autres séries homologues, l'alternance de fusibilité entre les divers termes successifs, suivant que ceux-ci renferment dans leur molécule un nombre d'atomes de carbone pair ou impair, chaque terme impair étant relativement plus fusible que le terme pair immédiatement précédent, c'est-à-dire moins carboné.

Ce groupe total des glycols poly-méthyléniques normaux, $(HO)CH_2—(CH_2)^n—CH_2(OH)$, se constitue de deux séries partielles, l'une renfermant les divers termes à nombre pair d'atomes de carbone, l'autre ceux à nombre impair d'atomes de cet élément. De celle-ci, je ne puis rien dire, vu qu'elle est encore incomplète, un de ses termes faisant défaut, et la fusibilité d'un autre n'étant pas indiquée. Mais aucune indication ne manque pour la série paire. La voici telle qu'elle se présente dans son état actuel :

Etage.	Formule.	Fusion.	Différence.
C_2	$(HO)CH_2—CH_2(OH)$	— 12°	
			+ 28°
C_4	$(HO)CH_2—(CH_2)_2—CH_2(OH)$	+ 16°	
			+ 24°
C_6	$(HO)CH_2—(CH_2)_4—CH_2(OH)$	+ 40°– 41°	
			+ 23°
C_8	$(HO)CH_2—(CH_2)_6—CH_2(OH)$	+ 63°	
			+ 8°
C_{10}	$(HO)CH_2—(CH_2)_8—CH_2(OH)$	+ 71°6	

Les points de fusion s'élèvent dans cette série d'une manière progressive, et j'ajouterai régulière, de l'étage C_2 à l'étage C_8 inclus, l'addition du système biméthylénique $H_2C—CH_2$ déterminant une élévation dans le point de fusion de valeur correspondante, mais régulièrement décroissante à mesure que l'on s'élève plus haut dans l'échelle de carburation. Mais entre l'étage C_8 et l'étage

C_{10}, la modification dans la fusibilité prend une autre allure, et la différence entre les points de fusion diminue considérablement, de manière à n'être plus que le tiers de ce qu'elle est entre les deux termes précédents C_6 et C_8.

Il est intéressant de comparer, au point de vue de la variation de la fusibilité, la série des glycols normaux bi-primaires $(HO)CH_2—(CH_2)_n—CH_2(OH)$ avec celle des acides bibasiques correspondants $(HO)CO—(CH_2)_n—CO(OH)$.

Les voici en regard l'une de l'autre:

Etage.	Glycols.		Acides.		Différence.
C_2	— 12°	— 41°	+ 212°	— 80°	+ 224°
C_3	— 53°	+ 69°	+ 132°	+ 48°	+ 185°
C_4	+ 16°		+ 180°	— 82°	+ 164°
C_5	"		+ 98°	+ 50°	
C_6	+ 41°		+ 148°	— 45°	+ 107°
C	"		+ 103°	+ 37°	
C_8	+ 63°	— 20°	+ 140°	— 34°	+ 77°
C_9	+ 43°5	+ 27°	+ 106°	+ 27°	62°
C_{10}	+ 71°		+ 133°		62°

On aperçoit tout d'abord, fait qui se passe d'explication tellement elle est évidente, que la différence de fusibilité entre un glycol et l'acide bibasique correspondant va en s'affaiblissant à mesure que l'on s'élève dans l'échelle de carburation: de 224° à l'étage C_2, elle tombe à 62° aux étages C_9 et C_{10}.

On aperçoit ensuite que ces deux séries se développent, quant à la fusibilité, sous des régimes fort différents, soit qu'on les considère dans leur ensemble, soit qu'on les considère entre des termes successifs aux divers étages de la série de carburation.

Dans la série des glycols, la fusibilité, comme je l'ai déjà dit, diminue à mesure que l'on s'élève dans la série de carburation. Il n'en est pas ainsi dans la série des acides, l'acide en C_8 présente en effet une fusibilité à peu de chose près la même que celle de l'acide en C_{10}. Au fur et à mesure que l'on s'élève dans la série, le caractère hydrocarbure du composant $(CH_2)_n$ de la molécule tend à prendre dans celle ci une influence de plus en plus considérable. Il est assez remarquable qu'entre le terme en C_9 et le terme en C_{10} dans chacune de ces séries existe une différence de fusibilité, non seulement de même ordre général ou de même signe, ce qui était à prévoir, mais de même valeur.

La comparaison des deux séries, paires, glycols et acides, est particulièrement intéressante à faire remarquer au double point de vue que j'ai signalé plus haut.

C_2	— 12°	+ 28°	212°	— 32°
C_4	+ 16°	+ 25°	180°	— 32°
C_6	+ 41°	+ 22°	148°	— 8°
C_8	+ 63°	+ 8°	140°	— 7°
C_{10}	+ 71°		133°	

A des différences en plus dans la série des glycols correspondent, dans la série des acides, des différences en moins. Ces différences d'ordres divers diminuent de valeur alors que l'on s'élève dans l'échelle de carburation, mais plutôt dans la série des acides que dans celle des glycols, pour arriver à la même valeur absolue à peu près entre les étages C_8 et C_{10}. Il y a là une coïncidence fort remarquable, qui tendrait à faire croire qu'entre ces étages le composant $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ bi-méthylénique a la même valeur dans la molécule totale.

En complétant et en précisant nos connaissances sous ce rapport, le temps — et l'on peut prévoir qu'il ne devra pas être bien long — nous permettra de préciser aussi et de mieux comprendre les relations curieuses qui existent, sous le rapport des températures où ils prennent l'état liquide, entre les divers termes de ces séries de dérivés symétriques $>C—(CH_2)_n—C<$.

Sur les alcools secondaires normaux en C_9 [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Communication préliminaire.

Je me suis occupé précédemment de déterminer l'influence qu'exerce sur la volatilité des composés isomères le déplacement des radicaux fonctionnels dans les chaînes carbonées normales [2])

$$CH_3—CH_2—CH_2 \ldots\ldots\ldots CH_2—CH_2—CH_3.$$

Malheureusement les faits connus jusqu'ici ne sont pas suffisants, soit parce qu'ils manquent parfois de précision, soit parce qu'ils sont trop peu nombreux, pour résoudre cette question générale d'une manière satisfaisante. L'intérêt qu'elle présente m'a engagé à y revenir.

Ce n'est qu'à partir de l'étage C_5 qu'il existe des isomères de cette nature —CHX, les groupements terminaux $—CH_3$ restant intacts; leur nombre va dès lors en augmentant à mesure que la chaîne carbonée $(H_2C)_n$ est plus longue: deux sont possibles en C_5, trois en C_7, quatre en C_9, cinq en C_{11}, et ainsi de suite.

J'ai cru que l'étude des dérivés en C_9 se présentait dans les conditions les plus favorables; le nombre en est déjà assez notable; en outre, ce sont ceux qui m'ont paru les plus faciles à appeler à l'existence et dont l'examen peut

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), no. 1. pp. 19—22, 1905.

[2]) Sur l'isomérie dans les dérivés des chaînes carbonées normales $—CH_2—CH_2 \ldots CH_2—CH_2—$ (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XIX, 3e sér., p. 339 [année 1890].)

se faire avec le plus de chances d'exactitude dans les mesures.

Ces dérivés —CHX en général se rattachent directement à des alcools —CH(OH), qui en sont les représentants principaux et, dans la plupart des cas, les points de départ.

Le nonane normal étant

$$H_3C-\underset{\alpha}{CH_2}-\underset{\beta}{CH_2}-\underset{\gamma}{CH_2}-\underset{\delta}{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

$$H_3C-\underset{\alpha}{CH_2}-\underset{\beta}{CH_2}-\underset{\gamma}{CH_2}-\underset{\delta}{CH_2}-C_4H_9$$

les quatre alcools secondaires —CH(OH) suivants lui correspondent:

1° Un symétrique, le dérivé δ, le di-butyl-carbinol normal

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\delta}{CH(OH)}-C_4H_9;$$

2° Trois dissymétriques: le dérivé α d'abord, le méthyl heptyl-carbinol

$$H_3C-\underset{\alpha}{CH(OH)}-CH_2-CH_2-CH_2-C_4H_9;$$

le dérivé β ensuite, ou l'éthyl-hexyl-carbinol

$$H_3C-CH_2-\underset{\beta}{CH(OH)}-CH_2-CH_2-C_4H_9;$$

le dérivé γ enfin, ou le propyl-amyl-carbinol normal

$$H_3C-CH_2-CH_2-\underset{\gamma}{CH(OH)}-CH_2-C_4H_9.$$

Parmi les méthodes diverses qui permettent de faire des alcools secondaires en général et auxquelles on peut s'adresser pour obtenir ces alcools en C_9 en particulier, s'offre comme la plus avantageuse, par la facilité de son exécution, la certitude de son résultat et l'élévation de son rendement, la réaction des composés halo-magnésiens C_nH_{2n+1}—MgX (Br ou I) sur les aldéhydes aliphatiques C_nH_{2n+1}—CHO, comme suit:

1° Dérivé α, réaction de C_7H_{15} . Mg . Br sur CH_3—CHO;

2° Dérivé β; réaction de H_5C_2 . Mg . Br. sur l'oenanthol $H_{13}C_6$—CHO;

3° Dérivé γ; réaction de $H_{11}C_5$. Mg . Br normal et primaire sur l'aldéhyde butyrique normale H_3C—CH_2—CH_2—CHO;

4° Dérivé δ; réaction de H_9C_4 . Mg . Br normal et primaire sur l'aldéhyde amylique normale H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CHO.

On voit que ces quatre alcools C_9H_{19}—OH se partagent quant à leur formation, en deux séries: la première comprenant α et β, la seconde γ et δ. Dans chacune d'elles, l'aldéhyde et le dérivé halo-magnésien alternent quant à leur teneur en carbone.

J'ai eu la satisfaction de trouver dans quatre de mes élèves, qui se préparent au doctorat en sciences chimiques, des collaborateurs de bonne volonté pour accomplir cette tâche tout entière. Elle est en bonne voie d'exécution [1]) dans mon laboratoire et même déjà passablement avancée en ce moment. J'ai la confiance de pouvoir présenter à l'Academie, dans le courant de cette année, le résultat des recherches entreprises dans cette direction par MM. Gérard, Malengreau, Pexsters et Van Gysegem, avec un zèle éclairé auquel je me plais à rendre hommage dès à présent.

Avant de terminer, je ne puis m'empêcher de constater combien a été heureusement inspiré le législateur de 1890 en rétablissant la dissertation inaugurale parmi les épreuves qui conduisent au grade de docteur en sciences. Je me félicite hautement de n'avoir pas été étranger à cette mesure, qui exerce une influence si salutaire sur la production scientifique dans notre pays, spécialement au point de vue des études chimiques.

---

[1]) Ces quatre alcools, C_9H_{19}—OH, faits aujourd'hui ont sensiblement même point d'ébullition, 194° sous la pression ordinaire.

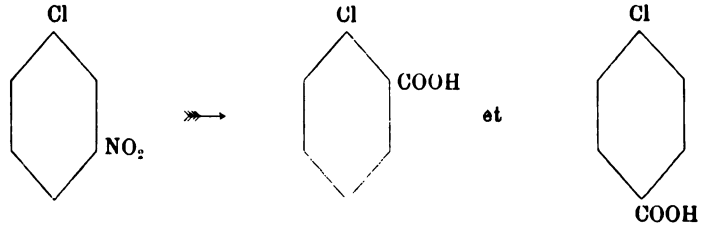
L. H. (Mai 1905.)

L'action du cyanure de potassium sur le sel de potassium de l'acide métanitrobenzènesulfonique,

PAR *M.* M. HOLLEMAN.

Introduction.

Il y a une trentaine d'années que VON RICHTER [1]) a démontré que le métachloronitrobenzène exposé à l'action du cyanure de potassium échange le groupe nitro pour un atome d'hydrogène et qu'en même temps un groupe cyanogène (carboxyle) substitue l'hydrogène de l'atome de carbone en position ortho quant à celui qui a porté le complexe nitro. Ainsi les acides ortho- et parachlorobenzoïques prennent naissance:



seulement avec un mauvais rendement, la plus grande partie du composé nitro étant résinifiée.

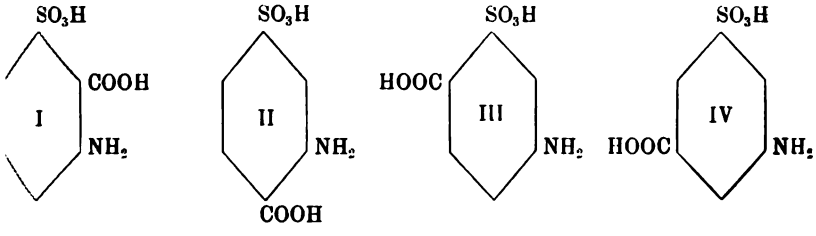
Afin d'étudier ce procès de plus près, on a soumis le sel de potassium de l'acide m. nitrobenzénesulfonique à l'action du cyanure, en supposant d'une part que le groupe sulfonique, lié au noyau benzénique, exerce sur un groupe

---

[1]) B. **4**, 21, 461, 553; **7**, 1145; **8**, 1418.

nitro une influence semblable à celle d'un atome d'halogène, d'autre part que les produits qui pourraient se former d'un tel acide seraient tous cristallisables, à cause de la grande facilité avec laquelle les sels des acides sulfoniques se prennent en général en cristaux.

Le nitrobenzène sulfoné est aisément attaqué par le cyanure de potassium en solution aqueuse. La réaction fait naître cinq produits cristallisables et une résine très soluble; la seconde supposition qui avait été faite n'est donc pas d'accord avec la réalité. Les principaux corps cristallins isolés sont l'acide parasulfobenzoïque et l'acide orthosulfobenzoïque, les trois autres des acides aminosulfobenzoïques. Quatre isomères de ceux-ci sont possibles, en admettant que les groupes nitro (transformés en amido) et sulfonique aient gardé la position qu'ils avaient dans l'acide nitrobenzènesulfonique:

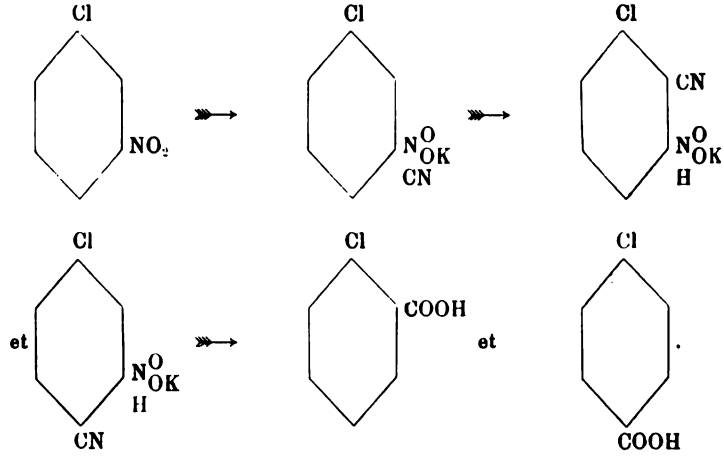


Deux des amino-acides gagnés montrent en solution diluée une très belle fluorescence en bleu, c'est pour cela que je les considère comme dérivés sulfonés de l'acide anthranilique (formule I et II); l'un deux est, autant qu'on peut en juger, identique avec un acide de la formule II, préparé de l'acide nitro correspondant.

Que peut on conclure de la formation de ces acides sulfo-anthraniliques? Lobry de Bruyn [1]) a prononcé l'hypothèse, en s'appuyant sur les recherches de MM. Hantzsch et Kissel, que les réactions observées par von Richter ont lieu de la manière suivante:

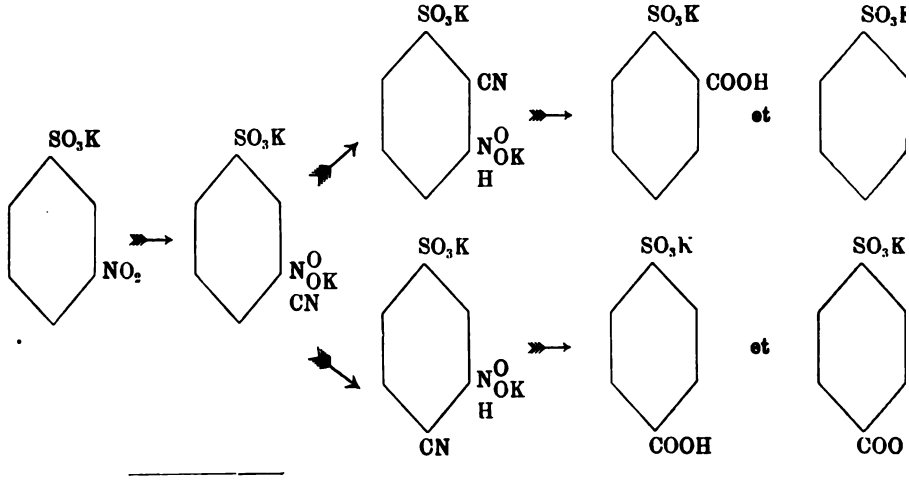
---

[1]) Ce Rec. 23, 60.



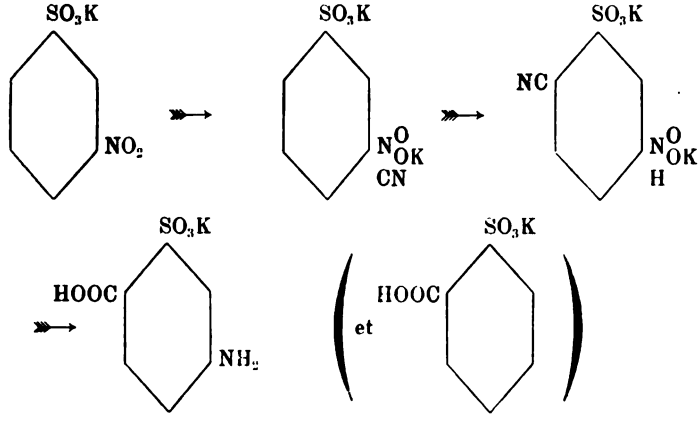
c'est à dire que l'entrée du groupe cyanogène dans le noyau benzénique s'effectue avant que l'azote du groupe nitro n'en sorte.

Cette théorie, appliquée au cas étudié ici, fait voir d'où proviennent les acides sulfo-anthraniliques en question; ils peuvent être nés sous l'influence réductrice du milieu sur les corps de la troisième phase du procès supposé [1])



[1]) Si le groupe amino était entré par substitution dans le noyau benzénique par suite d'une action quelconque de l'ammoniaque provenant de la décomposition partielle du cyanure de potassium, sur les

et rendent donc par leur présence sa justesse plus probable. Quand au troisième acide aminosulfonique mentionné, qui n'est pas fluorescent en solution, il doit avoir la structure III ou IV (voir plus haut). La formule IV étant à rejeter comme très invraisemblable, la formule III reste seule. Elle prouve que l'échange du groupe cyanogène lié à l'azote du radical nitro contre de l'hydrogène a lieu non seulement avec les atomes d'hydrogène vicinaux, mais qu'encore elle s'effectue avec celui en position para. Le procès formulé plus haut est donc à compléter par les symboles:



Etant donné une réduction du groupe nitro en amino en solution alcaline, il était probable qu'on trouverait aussi des dérivés azoxyques parmi les produits de la réaction. On n'a cependant pas réussi à les isoler, ni comme tels, ni comme composés hydraziniques, qui cristallisent cependant bien en général à ce qu'on sait, quand ils contiennent un groupe acide sulfonique libre.

---

produits qui donnent naissance aux acides sulfobenzoïques, on aurait dû trouver une plus grande quantité des amino-acides en chauffant le nitrobenzène sulfoné avec du cyanure en solution fortement ammoniacale. L'expérience a montré cependant que ceci n'est point le cas.

Partie expérimentale.

Préparation du sel de potassium de l'acide m. nitrobenzènesulfonique.

225 gr. de nitrobenzène sont dissous dans 900 gr. d'acide sulfurique fumant à 8 % d'anhydride, et chauffés pendant quelques heures à 150°—160°. Après refroidissement on verse dans 600 c.c. d'eau et laisse en repos à 0° pendant une trentaine d'heures, puis l'on sépare à la trompe les cristaux bien formés de l'acide sulfonique de leur liqueur-mère; on les lave avec un peu d'acide chlorhydrique concentré et froid, ce qui rend la masse presque incolore. Celle-ci est alors dissoute dans de l'eau et filtrée pour éloigner un peu d'une matière finement cristallisée (la sulfone?), puis versée dans une solution bouillante et saturée à froid de chlorure de potassium. On obtient ainsi 300 gr. du sel désiré pur, soit un rendement de presque 70 % de la théorie.

De même que ce composé, le sel de potassium de l'acide nitrotoluènesulfonique ($CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$) fut traité avec du cyanure de potassium. Pour sa préparation on partait de 240 gr. d'orthonitrotoluène; cette quantité se dissout sous dégagement de chaleur, suffisant pour terminer la réaction, dans 900 gr. d'acide sulfurique fumant, contenant 8 % d'anhydride. Abandonnée à 0° à elle-même après l'avoir mélangée à 600 c.c. d'eau, la liqueur sépare l'acide sulfonique en fins cristaux, qu'on traite de la manière décrite en haut; le rendement est aussi de 70 %. Le sel de potassium de l'acide orthonitrotoluènesulfonique cristallise en jolies lamelles, qui ne contiennent pas de l'eau de cristallisation. Le point de fusion de la sulfamide correspondante fut trouvé à 142°.5; Otto et Gruber indiquent 128°.

Réaction avec le cyanure de potassium.

On a commencé par opérer dans un autoclave (muni d'un robinet pour pouvoir laisser échapper le gaz qui se développe pendant la réaction.) Il fut chargé plusieurs fois

de 37.5 gr. du sel de potassium de l'acide nitrobenzène-sulfonique, de 30 gr. de cyanure et de 90 c.c. d'eau, et chauffé pendant environ cinq heures de 190—200°. La réaction est alors terminée et les sels sont entrés en solution avec une couleur brune foncée. Pour isoler les produits formés on a acidulé la liqueur obtenue avec un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, qui précipite beaucoup de chlorure de potassium; ensuite on a concentré dans le vide et laissé cristalliser.

Quand le sel acide de l'acide parasulfobenzoïque s'est séparé on filtre et on évapore la liqueur mère à basse pression jusqu'à siccité pour éliminer tout à fait l'acide chlorhydrique ajouté; le reste est dissous dans peu d'eau; abandonnée à elle-même, cette solution sépare d'abord de fins cristaux du sel acide de l'acide orthosulfobenzoïque, qui sont recueillis, puis un mélange cristallin contenant une partie des acides aminosulfobenzoïques.

Une autre partie de ceux-ci peut être gagnée après avoir dilué la solution sirupeuse restante avec un mélange d'alcool et d'éther (2 sur 1), qui en précipite une résine dont il a été impossible d'isoler des corps purs. C'est encore avec de l'alcool et de l'éther qu'on purifie la première fraction des acides aminosulfobenzoïques, qui sont enfin isolés l'un de l'autre en traitant leur mélange pulvérisé avec de l'eau, qui laisse l'acide ($SO_3H : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 6$) à peu près indissous pendant que les deux autres acides sont séparés par une cristallisation fractionnée. L'acide vicinal est plus soluble que son isomère; celui-là est obtenu en conglomérats d'aiguilles fines, celui-ci en petits cristaux d'apparence rhombique. La fluorescence en bleu que montre leur solution diluée est aussi bien enlevée par de l'alcali que par de l'acide minéral.

Les sels des acides sulfobenzoïques peuvent être débarrassés d'une matière colorée et rendus purs en les faisant bouillir avec de l'acide nitrique (p. s. 1.4).

Environ 40—45 % du corps nitro mis en réaction est

regagné en produits cristallins, les acides aminosulfoniques n'en forment qu'une petite partie.

Aprés avoir reconnu que la réaction décrite avec le cyanure de potassium s'accomplit déjà à des températures beaucoup plus basses que celles qui ont été mentionnées ci-dessus, et qu'on peut impunément diminuer la quantité du cyanure, elle a été effectuée de la manière suivante:

100 gr. du sel de potassium de l'acide nitrobenzènesulfonique sont introduits dans une solution de 40 gr. de cyanure de potassium dans 250 c.c. d'eau. Sitôt qu'on commence à chauffer le mélange une réaction se trahit par la coloration en brun du liquide; le point d'ébullition atteint, on peut observer un dégagement régulier d'un gaz incombustible, qui n'est absorbé ni par de l'eau ni par de la potasse caustique, et qui éteint le copeau de bois brûlant; c'est donc évidemment de l'azote; sa quantité s'élève à environ 6.5 L.

Après avoir fait bouillir au réfrigérant ascendant pendant 4 à 5 heures, le dégagement de gaz cesse; déjà avant ce temps tout le sel de l'acide sulfonique est entré en solution; la couleur de celle-ci est devenue brun-rougeâtre foncé. Pour en isoler les deux acides sulfobenzoïques on y ajoute 60 gr. d'acide chlorhydrique concentré et l'on évapore jusqu'à ce qu'une couche de cristaux se dépose à la surface; après refroidissement on trouve une cristallisation des sels acides des deux acides sulfobenzoïques, mélangée avec du chlorure de potassium. On essore à la trompe et recristallise dans de l'eau chaude, d'où se déposent d'abord de petits cristaux du sel de l'acide parasulfobenzoïque (15 % de la théorie), puis après concentration le sel de l'acide orthosulfobenzoïque de même environ 15 % [1]); le chlorure reste en solution.

La liqueur-mère obtenue d'abord contient, outre une grande quantité de résine, des amines, car elle se laisse diazoter

[1]) Si l'on réussit à améliorer le rendement en acide orthosulfobenzoïque, la réaction simple qui le fait naître aura peut-être de la valeur pour la fabrication technique de la saccharine.

et combiner alors avec la diméthylaniline; fortement diluée elle montre une fluorescence en bleu. Elle ne contient que peu de carbonate; 25 c.c. des 275 c.c., représentant toute la quantité de liquide, perdirent 0.2780 gr. de CO_2, ce qui prouve que peu d'isocyanate a été formé dans le cours de la réaction; une réduction n'a donc pas sensiblement eu lieu.

La résine, qui peut être précipitée et purifiée par de l'alcool, et dont la solution jaune montre une fluorescence en vert, est de réaction acide et très stable envers les alcalis; elle n'est pas décomposée à ce qu'il paraît par un mélange concentré de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique, mais perd du monoxyde de carbone et de l'acide carbonique sous l'action de l'acide chlorhydrique à 180°. Chauffée sur une lame de platine elle brûle lentement en laissant des cendres.

D'où vient le dégagement d'azote mentionné plus haut? En voici une explication bien simple: du nitrite provenant de la décomposition du corps nitro réagit avec les sels d'ammonium formés dans le cours du procès. Seulement il est étonnant qu'une addition de 25 gr. de potasse caustique au mélange bouillant n'influence ni qualitativement, ni quantitativement cet épanchement de gaz.

(Il est à remarquer que l'alcali favorise la formation de résine).

Examen des produits obtenus.

1°. Produits formés de 180—200°.

a. Le sel acide de potassium de l'acide parasulfobenzoïque.

0.9136 gr. perdirent de 115—120° 0.1186 gr. d'eau; le sel fut ensuite dissous dans 100 c.c. d'eau; 25 c.c. de cette solution exigèrent pour la neutralisation 16.4 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N.

0.4811 gr. donnèrent, traités avec de l'acide sulfurique, 0.1476 gr de K_2SO_4.

Trouvé: H_2O 12.98 %, K 13.75 %; p. mol. 278.5.
Calculé pour $C_7H_5SO_5K + 2\,H_2O$: H_2O 13.00 %, K 14.08 %; p. mol. 276.

La présence du soufre fut démontrée qualitativement. Fondu avec de la potasse caustique en excès, le sel acide

donna de l'acide p. oxybenzoïque, point de fusion 210°; un échantillon mélangé avec de l'acide p. oxybenzoïque d'une autre provenance fondait aussi à 210°. Pour établir définitivement la structure para du sel, 10 gr. en furent fondus avec 10 gr. de formiate de sodium [1]); l'acide ainsi obtenu se volatilisait sans se fondre; son éther méthylique, préparé de son chlorure [2]) (tiré de l'acide avec du pentachlorure de phosphore) et sublimé fondait à 140°, ainsi que SCHWANERT [3]) l'indique pour l'éther diméthyliqne de l'acide téréphtalique.

b. Le sel acide de potassium de l'acide orthosulfobenzoïque.

Il est exempt d'eau de cristallisation; il fond en le chauffant sur une lame de platine, ce qui le distingue de son isomère para.

Titrage:

25 c.c. d'une solution de 0.4695 gr. dans 100 c.c. d'eau neutralisent 9.65 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N; poids moléculaire

Trouvé: 243.3

Calculé pour $C_7H_5SO_3K$: 241.—

En fondant le sel avec de la potasse caustique l'acide salicylique prend naissance, reconnaissable à sa réaction avec le sesquichlorure de fer et à son point de fusion: 155—156°.

Pour mettre sa structure hors de doute 5 gr. du sel furent transformés dans la sulfimide (la saccharine) par la méthode de MM. LIST et STEIN [4]). On obtint 1 gr. du corps désiré, qui avait une saveur sucrée très prononcée. Point de fusion 220°.

c. L'acide aminosulfobenzoique ($SO_3H : NH_2 : COOH$ = 1 : 3 : 4). Il se décompose sans se fondre en le chauffant sur une lame de platine; il est peu soluble dans de l'eau froide, la solution diluée possède une fluorescence en bleu. Il se laisse

---

[1]) V. MEYER, Ann. **156**, 275.

[2]) VON BAEYER, Ann. **245**, 140.

[3]) Ann. **132**, 269.

[4]) B. **31**, 1648.

diazoter et combiner alors avec la diméthylaniline sous formation d'un composé de la couleur de l'hélianthine. On peut le titrer:

20 c.c. d'une solution de 0.1942 gr. dans 50 c.c. d'eau exigèrent pour la neutralisation 13.2 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N (indicateur: la phénolphtaléine).

Dosage de l'azote: 0.4239 gr. donnèrent 22 c.c. d'azote à 12° et 768 m.m.

Poids moléculaire trouvé: 236, azote 6.2 %;
Calculé pour $C_7H_7SO_5N + H_2O$ p. m.: 235, azote 6.0 %.

d. L'acide aminosulfobenzoïque vicinal ($SO_3H : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 2$). Réactions comme celles de l'acide 1. 3. 4. Il devient résineux quand on évapore sa solution plusieurs fois à sec; il cristallise en conglomérats de fines aiguilles. Par un accident une partie en fut perdue, et un dosage d'azote ne put pas avoir lieu.

Titrage:

20 c.c. de 50 c.c. contenant 0.1942 gr. sont neutralisés par 12.1 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N; poids moléculaire

Trouvé: 257.
Calculé pour $C_7H_7SO_5N + 2\,H_2O$: 253.

e. L'acide aminosulfobenzoïque ($SO_3H : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 6$). Il montre les mêmes réactions que les isomères précédents, seulement comme il a été déjà dit, sa solution n'est pas fluorescente. Il cristallise en fines aiguilles.

Titrage et dosage de l'azote:

20 c.c. d'une solution de 0.2251 gr. dans 50 c.c. d'eau sont neutralisés par 15.3 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N.

0.3387 gr. ont donné 17.0 c.c. d'azote à 10° et 769 m.m.

Trouvé: p. mol. 235.4, azote 6.1 %;
Calculé pour $C_7H_7SO_5N + H_2O$: p. 235, azote 6.0 %.

2°. Produits formés à 100°.

a. Le sel acide de potassium de l'acide p. sulfobenzoïque.

0.5015 gr. neutralisent 36.4 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N;

Poids moléculaire trouvé: 276,
Calculé pour $C_7H_5SO_5K + 2\,H_2O$: 276.

La diamide $C_6H_4\begin{matrix}SO_2NH_2\\CONH_2\end{matrix}$ préparée du sel avec du phosphore pentachloré et de l'ammoniaque fondait à 230°.

LIBRARY OF THE

b. Le sel acide de l'acide orthosulfobenzoïque.

0.6805 gr. sont neutralisés par 56.4 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N;
Poids moléculaire trouvé: 241.3,
Calculé pour $C_7H_5SO_5K$: 240;

Une partie du sel fut transformée avec du pentachlorure de phosphore et du carbonate d'ammonium en sulfimide [1]). La liqueur-mère de celle-ci, évaporée à sec, laissa un résidu, qui donne avec du PCl_5 un corps, cristallisant bien dans de l'éther: l'orthocyanobenzènesulfochlorure.

Point de fusion de la sulfimide 220°; elle avait la saveur caractéristique.

Le sulfochlorure fondait à 69°—70°. M. Jesurun indique de même 69°—70°; dosage d'azote: 0.2873 gr. ont donné 16.7 c.c. d'azote à 8° et 775 m.m.

Trouvé: 7.16 % N.
Calculé pour $C_7H_4O_2SNCl$: 6.95 %.

Comme on le disait (p. 198), l'acide nitrotoluènesulfonique ($CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$) a été aussi exposé à l'action du cyanure de potassium (à 100°). Une réaction a bien lieu, mais on n'a pas étudié davantage le produit formé, à cause de son aspect très résineux.

La m. nitrobenzènesulfonamide qui est, soit dit en passant, soluble dans de l'ammoniaque réagit aussi avec le cyanure de potassium à 100° sous dégagement d'azote. En acidulant le produit de la réaction il se précipite une résine. On la fait bouillir avec de l'eau et l'on extrait la liqueur refroidie et filtrée avec de l'éther. Celle-ci dépose une matière d'une saveur faiblement douce avec une fluorescence en bleu en solution aqueuse. Elle ne fut pas examinée plus amplement.

Afin de pouvoir étudier les propriétés des acides o. et p. sulfobenzoïques et d'un acide sulfo-anthranilique, je les ai préparés, et de la façon suivante.

L'acide p. sulfobenzoïque.

Quand on a dissous à chaud 240 gr. de toluène dans 550 gr.

---

[1]) B. **31**, 1648.

d'acide sulfurique à 8 % d'anhydride, on se procure l'acide paratoluènesulfonique matière première pour la préparation de l'acide p. sulfobenzoïque pur, en tenant la liqueur acide, mélangée à 220 c.c. d'eau, pendant une nuit à 0°. Essoré à la trompe l'acide cristallisé est lavé avec peu d'acide chlorhydrique concentré et froid; il est alors presque incolore. 250 Gr. de ce produit, contenant d'après un titrage 180 gr. d'acide, soit environ un gramme molécule (172 gr.) de l'acide toluènesulfonique, furent dissous dans 3.5 L. d'eau, neutralisés avec du carbonate de de potassium, puis oxydés en ajoutant peu à peu et en agitant continuellenent, à la liqueur chaude qui se trouve dans une grande capsule, 318 gr. (2 mol.) de permanganate de potassium. L'oxydation terminée on filtre et l'on acidule avec de l'acide chlorhydrique la liqueur chauffée, qui dépose en refroidissant le sel acide de l'acide parasulfobenzoïque en grande pureté. Le rendement est à peu près quantitatif.

Dosage du poids moléculaire par titrage:
Un quart de 0.8062 gr. est neutralisé par 14.6 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N;
Poids moléculaire trouvé: 276,
Calculé pour $C_7H_5SO_5K + 2\,H_2O$: 276.

L'acide orthosulfobenzoïque.

Point de départ était le p. nitrotoluène, qui fut sulfoné, réduit, diazoté, puis réduit jusqu'à l'hydrazine; celle-ci fut oxydée avec du sulfate de cuivre, puis oxydée à son radical méthyle; les deux premières opérations ont été combinées.

68.5 Gr. de paranitrotoluène sont dissous dans 175 gr. d'acide sulfurique à 8 % d'anhydride en chauffant un peu, puis versés dans environ 600 c.c. d'eau contenant encore 20 c.c. d'acide sulfurique. On laisse couler goutte à goutte ce mélange acide dans un ballon, contenant 105 gr. de poussière de zinc dans 100 c.c. d'eau tout en agitant mécaniquement. On maintient la température pendant la réduction au dessous de 15°. Bientôt l'acide aminotoluènesulfonique, peu soluble dans de l'eau froide, commence à se

déposer en petits cristaux. Quand tout l'acide nitro est ajouté on jette le produit de réduction brut sur le filtre, et on le recristallise dans un peu d'eau bouillante acidulée, qui le dépose sitôt que la température s'abaisse.

On obtient ainsi 78.5 gr. d'amino-acide séché à l'air, soit un rendement calculé sur le nitrotoluène de 76.5 % de la théorie.

Titrage:
0.4859 gr. sont neutralisés par 47 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N.
Poids moléculaire trouvé: 206.7.
Calculé pour $C_7H_9SO_3N + H_2O$: 205 [1]).

La diazotation et la réduction jusqu'à l'hydrazine furent effectuées ainsi: 103 gr. ($^1/_2$ mol.) de l'amino-acide sont mis en solution par 25 gr. de soude caustique dans 300 c.c. d'eau, puis on y ajoute 40 gr. de nitrite de sodium. Cette liqueur est versée sous refroidissement dans 300 c.c. d'eau, contenant 65 gr. d'acide sulfurique de 90 %, et mélangée alors avec une solution de 275 gr. de sulfite de sodium frais, dans 550 c.c. d'eau.

En chauffant jusqu'à l'ébullition la réduction, commencée par le sulfite, est terminée avec un peu de poudre de zinc et d'acide acétique. Après filtration on acidule avec un tiers du volume en acide chlorhydrique concentré. Bientôt

---

[1]) On a encore essayé de réduire l'acide p. nitrotoluènesufonique avec de l'acide sulfureux libre. Dans ce but 8 gr. du dit acide sulfonique furent dissous dans 100 c.c. d'eau, contenant 16 gr. de SO_2; la solution fut introduite dans une bouteille qui fut fermée et abandonnée à elle-même pendant environ trois mois. Après ce temps une jolie cristallisation de l'acide aminotoluènesulfonique s'était formée, dont la quantité augmentait lentement; son poids après environ 6 mois était de 2.5 gr.

Titrage: 0.2122 gr. neutralisaient 20.5 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N;
Poids moléculaire trouvé: 206,
Calculé pour $C_7H_9O_3SN + H_2O$: 205.

Une tentative pour transformer avec le même agent réducteur le m. dinitrobenzène en nitraniline en chauffant les deux corps en solution aqueuse ou alcoolique pendant cinq heures à 150°, ne réussit pas. L'influence de catalyseurs n'a pas été examinée.

l'hydrazine se dépose en jolies lamelles. On la fait égoutter sur de la laine de verre et la lave avec de l'eau froide jusqu'à la disparition des sels inorganiques. Le rendement est de 70 à 80 % de la théorie [1]).

Le changement de l'hydrazine en acide ortho-sulfobenzoïque peut se faire ainsi. On en ajoute peu à peu 30 gr. à une solution bouillante de 50 gr. de sulfate de cuivre dans 300 c.c. d'eau. La transformation en acide orthotoluènesulfonique terminée (8 gr. de cuivre métallique se déposent) on précipite l'excès de cuivre avec de l'hydrogène sulfuré, puis on oxyde avec du permanganate comme il a été décrit pour l'acide parasulfobenzoïque. Après avoir débarrassé le liquide du bioxyde de manganèse on concentre sur le bain-marie jusqu'à la formation d'une couche cristalline de sulfate de potassium, qui se dépose seul et presque entièrement en laissant refroidir la liqueur. L'oxydation restant fort incomplète, une nouvelle concentration donne le sel de potassium de l'acide orthotoluènesulfonique inaltéré. Après filtration on ajoute à la liqueur alcaline de l'acide chlorhydrique; le sel neutre de l'acide orthosulfobenzoïque est décomposé et le sel acide se dépose, pendant que du chlorure de potassium reste en solution.

Préparation de l'acide sulfo-anthranilique (SO_3H: NH_2 : $COOH$ = 1 : 3 : 4). On est parti de l'acide nitrotoluènesulfonique (SO_3H : NO_2 : CH_3 = 1 : 3 : 4). M. Hart [2]) a oxydé

---

[1]) En répétant les expériences de Gallinek et v. Richter (B. **18**, 3172), qui ont trouvé que la phénylhydrazine et l'orthotolylhydrazine se laissent sulfoner avec une extrême facilité, mais qu'au contraire la paratolylhydrazine ne donne pas de composé définissable avec de l'acide sulfurique, les mêmes résultats furent obtenus. Les savants nommés tirent de leur recherche la conclusion, que la sulfonation des hydrazines s'effectue facilement, en général, quand la place en position para au reste azoté est libre. Cependant la métatolylhydrazineneme donna pas d'acide sulfonique (CH_3 : N_2H_3 : SO_3H = 1 : 3 : 6), qui eût pu servir à préparer l'acide orthotoluènesulfonique, mais des produits amorphes complexes. Quand la m. tolylhydrazine n'est pas exempte d'isomères, l'acide sulfurique la transforme en une belle matière colorante ressemblant à la fuchsine.

[2]) Am. **1**, 352.

son sel de calcium avec du permanganate. En répétant cette expérience avec le sel de potassium, une réaction était à peine perceptible en solution alcaline, pendant qu'acidulée, une partie resta inaltérée et une autre fut brûlée entièrement.

On peut atteindre d'assez bons résultats en employant de l'acide nitrique comme oxydant pour l'acide sulfonique libre (pour la préparation de celui-ci voir p. 198). On fait bouillir le sulfo-acide pendant environ 60 heures avec quatre fois son poids en acide nitrique (p. s. 1.35), et l'on évapore ensuite la plus grande partie du dernier. Alors on dilue avec de l'eau et neutralise avec du carbonate de potassium. De cette solution, on obtient d'abord une cristallisation du sel de l'acide nitrotoluènesulfonique inalteré et du nitrate de potassium, puis en acidulant après une filtration, le sel acide de l'acide nitrosulfonique ($SO_3H : NO_2 : COOH = 1 : 3 : 4$) se dépose. L'acide nitrique est réduit jusqu'au monoxyde d'azote.

Titrage:

25 c.c. d'une solution de 0.6858 gr. (séchés à 125°) dans 100 c.c. d'eau sont neutralisés par 11.85 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N;

Poids moléculaire trouvé: 289.5,

Calculé pour $C_7H_4O_7NSK$: 285.

Cet acide, réduit avec du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique, donne facilement l'acide sulfo-anthranilique ($SO_3H : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 4$); comme le même acide, obtenu dans la réaction entre le nitrobenzène sulfoné et le cyanure de potassium, il cristallise avec une molécule d'eau.

Détermination du poids moléculaire:

0.2566 gr. neutralisent 44.25 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N;

Trouvé: 232,

Calculé pour $C_7H_7O_5SN + H_2O$: 235.

Groningue, Février 1905.

Laboratoire de l'Université.

Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts.

(*Septième communication*).

Action du soufre et des chlorures de soufre sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium,

PAR *M.* I. BOESEKEN.

Dans une communication antérieure [1]) j'ai indiqué que, quand les deux corps qui sont condensés sous l'influence du catalyseur ne se combinent pas avec celui-ci, tandis que le corps obtenu forme un produit d'addition avec le chlorure d'aluminium, il faut une molécule de ce chlorure pour achever la condensation:

$$R.Cl + C_6H_6 + (AlCl_3) = R.C_6H_5.AlCl_3 + HCl.$$

I. *La synthèse du chlorure de triphénylméthane.*

Un tel cas se présente dans la synthèse du chlorure de triphénylméthyle par le tétrachlorure de carbone et le benzène.

J'ai fait bouillir le tétrachlorure, soigneusement fractionné et séché, avec le chlorure aluminique pendant 10 heures, sans que le chlorure organique ait été altéré. Jusqu'à la dernière goutte il passa à 74°. Le chlorure

---

[1]) Ce Recueil (v. Sixième Comm.) XXIV, 6.

aluminique s'était coloré superficiellement, probablement par quelque impureté du chlorure de carbone. Le chlorure aluminique est insoluble dans le chlorure carbonique.

Quand on verse 81 gr. du tétrachlorure de carbone (1 mol.), dilués avec leur poids de benzène, dans du benzène en excès (350 gr.), dans lequel est suspendu une molécule (68 gr.) du catalyseur, récemment préparé et finement pulvérisé, en maintenant la température à environ 30°, la réaction a lieu très régulièrement. Le chlorure d'aluminium diminue et il se forme une couche liquide brun foncé. A la fin de la réaction le catalyseur a entièrement disparu; une nouvelle quantité reste inattaquée. Après refroidissement la couche inférieure se prend bientôt en masse; c'est le produit d'addition $(C_6H_5)_3\,Cl\,.\,AlCl_3$, dont le rendement est théorique, car en faisant bouillir quelque temps avec de l'eau acidulée j'en ai obtenu 118 gr. de triphénylcarbinol (calculé 121 gr.) [1]).

II. *L'action des chlorures de soufre sur le benzène en présence du chlorure aluminique.*

Les deux chlorures de soufre S_2Cl_2 et SCl_2 se combinent de même très difficilement avec le chlorure d'aluminium, tandis que le produit de la réaction, le diphénylsulfure, forme facilement une combinaison additionnelle. Les deux réactions peuvent être représentées par les équations:

$$S_2Cl_2 + C_6H_6 + (AlCl_3) = (C_6H_5)_2\,S\,.\,AlCl_3 + 2\,HCl + S$$
$$SCl_2 + C_6H_6 + (AlCl_3) = (C_6H_5)_2\,S\,.\,AlCl_3 + 2\,HCl$$

Ces deux réactions s'écoulent à peu près quantitativement, surtout quand on opère à basse température. Elles nous montrent de nouveau que le soufre dans les combinaisons organiques ressemble à l'oxygène: comme les dérivés oxygénés le sulfure aromatique forme aisément un produit d'addition avec le chlorure d'aluminium.

[1]) Norris et Sanders. Centr. Blatt 1901 I p. 463. Gomberg B. 1900 p. 3144.

En second lieu la séparation nette et quantitative de la moitié du soufre du chlorure S_2Cl_2, tandis que les deux groupes phényle se combinent à l'autre atome, est une nouvelle preuve de la constitution dissymétrique du protochlorure de soufre [1]):

$$\underset{\underset{S}{\|}}{ClSCl} + 2\,C_6H_6 = (C_6H_5)_2\,S + 2\,HCl + S.$$

Si la constitution était symétrique, à savoir Cl S-S-Cl, on pourrait s'attendre à la formation du disulfure de phényle $C_6H_5S_2C_6H_5$. On peut aisément montrer qu'il ne se forme pas de trace de ce corps, car en faisant bouillir le produit obtenu avec de l'acide nitrique fumant, on n'obtient pas d'acide sulfonique. M. Blanksma [2]) a montré, qu'on peut trouver de très petites quantités des disulfures benzéniques par cette opération. Il est intéressant que sous l'influence d'atomes métalliques comme le sodium, le soufre reste bivalent [2]) envers l'oxygène et le fluor devient tétra ou hexavalent, tandis que la valence envers le chlore est douteuse. La seule combinaison, stable jusqu'à 100°, est le protochlorure de soufre, dans lequel un des atomes de soufre est bi-l'autre quadrivalent.

Quant à la deuxième réaction, je l'ai donnée sous la forme la plus simple, en admettant que le chlorure de soufre serait SCl_2. Dans une recherche physico-chimique MM. Ruff et Fischer [3]) aboutissent à la conclusion que ce chlorure n'existe pas, mais que le corps avec 69 % de chlore serait un mélange de S_2Cl_2, SCl_4 et Cl_2. M. Aten [4]), qui a amplement étudié ce chlorure, a cependant prouvé que ce

---

[1]) Lippmann et Pollak. B. 1901 p. 2767.

[2]) J. J. Blanksma. Thèse. (Edit. T. H. de Bussy Amsterdam) p. 31.

[3]) O. Ruff et G. Fischer B. 1903 p. 418.

[4]) A. H. W. Aten. Thèse. (Edit. P. J. Out Zaandijk). v. a. B. 1904 p. 4513.

liquide rouge foncé, qu'on obtient en chlorurant le soufre, contient à basse température une quantité considérable de SCl_2.

Les produits formés dans la réaction de Friedel et Crafts à 0° ne sont pas une preuve directe de la présence du dichlorure, ils rendent pourtant son existence plus probable. Quand le chlorure de 69 % de chlore serait un mélange équimoléculaire de SCl_4 et S_2Cl_2, les deux réactions suivantes auraient lieu:

$$S_2Cl_2 + 2\,C_6H_6 = C_6H_5\,S\,C_6H_5 + 2\,HCl + S.$$
$$SCl_4 + 2\,C_6H_6 = C_6H_5\,S\,C_6H_5 + 2\,HCl + Cl_2$$

le chlore et le soufre resteraient donc dans la même proportion.

Mais le chlore agit si énergiquement sur le benzène en présence du catalyseur, qu'il serait très remarquable, qu'il ne se forme à 0° que des traces de chlorobenzène, surtout quand on considère que la concentration du benzène envers le chlore est beaucoup plus grande que celle du soufre.

Et en outre, quand on laisse la température s'élever, pendant la réaction, jusqu'à 60°, on obtient des quantités considérables de chlorobenzène et la masse devient bleu foncé par l'action du soufre (v. ci-dessous). A cette température le chlorure de soufre agit donc certainement comme un mélange des deux autres chlorures (resp. avec du chlore libre), ce qui est en accord avec les recherches de M. Aten (l. c.), qui trouva qu'à cette température la dissociation est beaucoup plus grande qu'à 0°.

Enfin pour compléter cette recherche, j'ai étudié l'action du soufre lui-même sur le benzène en présence du catalyseur. J'avais été frappé du fait que M.M. Friedel et Crafts [1]) avaient employé une si grande quantité du chlorure d'aluminium pour achever la condensation, c. à d. 130 gr. sur 80 gr. de soufre, mais moi aussi j'ai constaté que ces quantités sont nécessaires.

---

[1]) Friedel et Crafts. Ann Chim. et Phys. VI (14) p. 437.

Pour obtenir une idée plus précise de la réaction j'ai évité une distillation avant que les produits fussent suffisamment purifiés, parce que les corps sulfurés ont, même dans le vide, un point d'ébullition très élevé; à ce point, surtout quand il y a encore du soufre libre, des produits secondaires, tels que le thiophénol [1]) se forment. C'est ainsi que j'ai trouvé que les produits de la réaction sont presque exclusivement le sulfure de phényle $(C_6H_5)_2S$, le thianthrène $(C_6H_4)_2S_2$ et l'acide sulfhydrique.

On peut supposer que le thianthrène est un produit secondaire, qui se forme par l'action du soufre sur le sulfure phénylique, et une pareille action a certainement lieu, mais quand on emploie du diphénylsulfure pur, l'action du soufre à 80° est très lente tandis que la formation du thianthrène pendant l'action sur le benzène est très abondante. Il est donc plus probable que le thianthrène est aussi un produit primaire de la réaction.

Quand on opère avec un excès de benzène, les quantités moléculaires des deux sulfures aromatiques sont environ de deux $(C_6H_5)_2S$ sur un $(C_6H_4)_2S_2$.

Les deux sulfures se combinent avec le chlorure aluminique; la combinaison du sulfure phénylique est incolore; avec le thianthrène ce produit est bleu-foncé presque noir.

(C'est pourquoi le benzène bouillant se colore immediatement en bleu avec le soufre et le chlorure d'aluminium, et que les chlorures de soufre, SCl_2 aussi bien que S_2Cl_2, donnent à 50° une telle coloration (v. ci-dessus) [2]). La condensation peut donc être représentée par l'équation: [3])

$$_8 + 6\,C_6H_6 + 3\,AlCl_3 = 2\,(C_6H_5)_2S.AlCl_3 + (C_6H_4)_2S_2.AlCl_3 + 4\,H_2S.$$

[1]) Friedel et Crafts. Ann Chim. et Phys. VI (14) p. 437.

[2]) Les hydrocarbures aromatiques contenant presque toujours du soufre, il n'est pas étonnant que ces colorations sont observées souvent pendant cette condensation.

[3]) En donnant cette équation je ne veux pas nier tout à fait la possibilité d'une formation successive des sulfures.

Partie expérimentale.

Pour purifier le chlorure de soufre S_2Cl_2 j'ai distillé quelques fois à pression réduite le produit du commerce.

Le dichlorure SCl_2 fut préparé en faisant passer à 0° un courant de chlore sec par le protochlorure de soufre jusqu'à ce que la quantité calculée fût condensée. Au commencement le chlore n'est presque pas absorbé et la liqueur reste jaune clair; il était même quelquefois nécessaire de chauffer le chlorure au bain-marie pour faire commencer l'absorption. Un peu du dichlorure une fois formé, le chlore est lié sous dégagement de chaleur et le liquide devient de plus en plus rouge foncé [1]. Pour être certain que le maximum de SCl_2 était formé, je laissai le produit en repos pendant quelques jours.

J'ai tâché de combiner ces chlorures avec celui de l'aluminium en suivant en général la méthode décrite par Ruff et Plato [2]) pour la préparation de la combinaison $SCl_4 . AlCl_3$. Le chlorure d'aluminium est dissout dans du chlorure de sulfuryle et dans cette solution on verse en évitant toute humidité un excès du chlorure de soufre. Le précipité cristallisé est essoré sur une couche d'asbeste dans une capsule de Gooch, et lavé avec un peu de chlorure de sulfuryle en maintenant le tout à 0°. Après le lavage on introduit un courant d'air sec pour enlever le dissolvant. Pour l'analyse la capsule est plongée dans un excès d'eau, et après la décomposition du chlorure on fait bouillir quelque temps avec de l'acide nitrique dilué.

On filtre du soufre inattaqué; le chlore est dosé selon Volhard et l'aluminium à l'état d'oxyde.

Chiffres obtenus en partant de S_2Cl_2:

---

[1]) Comme M. Aten. (l. c) l'a démontré, le chlorure de soufre exerce une action catalytique sur la vitesse de l'absorption du chlore par S_2Cl_2. L'absorption est aussi très énergique en opérant en plein soleil.

[2]) Ruff et Plato. B. 1901 p. 1756.

0.247 gr. exigèrent 55.6 cc. de Ag Az O_3 $^1/_{10}$ N. = 0.1946 gr. Cl, et donnèrent 0.0395 gr. Al_2O_3.

0.511 gr. exigèrent 114.4 c.c. de Ag AzO_3 $^1/_{10}$ N = 0.4004 gr. Cl, et donnèrent 0.0874 gr. Al_2O_3.

Trouvé: 78.8 et 78.4 % Cl; 16.0 et 17.1 % Al_2O_3.

Calculé pour $SCl_4 . AlCl_3$: 80.6 % Cl et 16.8 % Al_2O_3.

„ „ $S_2Cl_2 . AlCl_3$: 65.8 % „ „ 19.2 % „

Chiffres obtenus en partant de SCl_2:

0.358 gr. exigèrent 80.8 c.c. de Ag AzO_3 $^1/_{10}$ N = 0.2828 gr. Cl, et donnèrent 0.0587 gr. Al_2O_3

0.301 gr. exigèrent 68.0 c.c. de Ag AzO_3 $^1/_{10}$ N. = 0.2380 gr. Cl, et donnèrent 0.0488 gr. Al_2O_3.

Trouvé: 79.0 et 79.1 % Cl; 16.4 et 16.2 % Al_2O_3.

Calculé pour $SCl_4 . AlCl_3$: 80.6 % Cl; 16.8 % Al_2O_3.

„ „ $SCl_2 . AlCl_3$: 74.8 „ „ 21.8 „ „

C'est donc seulement le produit $AlCl_3 . SCl_4$ qui se forme Il était encore possible que les produits $S_2Cl_2 . AlCl_3$ ou $SCl_2 . AlCl_3$ restassent liquides, mais la liqueur essorée ne contenait pas d'aluminium.

Comme le chlorure aluminique dissocie le chlorure de sulfuryle en SO_2 et Cl_2 [1]), il est aussi possible que ce dissolvant par sa dissociation causât la formation du tétrachlorure. J'ai donc fait aussi quelques expériences sans employer ce dissolvant, mais en mélangeant le catalyseur avec les chlorures de soufre il ne se dissout pas, mais se couvrit d'une couche huileuse rouge foncé, qui n'avait pas de composition fixe. La solution éthérique du catalyseur, n'est pas attaquée par les chlorures de soufre [2]), et je ne connais pas d'autre dissolvant qui ne subisse pas d'altération par ces chlorures.

Le produit de Ruff et Plato est donc le seul produit additionnel des chlorures de soufre et d'aluminium.

---

[1]) Ruff. B. 1902 p. 4453.

[2]) L'éther anhydre forme avec le chlorure d'aluminium un produit bien cristallisé assez stable. Une décomposition ne commence qu'à environ 130°; il se forme alors du chlorure d'éthyle (v. a. Jannasch, B. 1898, pag. 1716 et 1899, pag. 2391). C'est pourquoi on ne peut pas employer l'éther comme dissolvant dans la réaction de Fr. et Cr.

En introduisant ce corps en petites portions dans du benzène refroidi, il est très vivement attaqué. Après la décomposition avec de l'eau glaciale on obtient un liquide jaune clair qui, fractionné, donne le chlorobenzène (identifié comme p. $Cl.NO_2.C_6H_4$ p. d. f. 840), le diphénylsulfure et une petite quantité de produits passant au-dessus de 300°.

Action du protochlorure de soufre S_2Cl_2 sur le benzène.

Dans un mélange de benzène (300 gr.) et de chlorure aluminique (50 gr.), qui est maintenu par un courant d'eau froide à environ 10°, on laisse couler goutte à goutte une solution d'une molécule de S_2Cl_2 (50 gr.) dans son poids de benzène. La réaction commence aussitôt; elle se manifeste par la formation d'une couche liquide jaune et par le dégagement d'acide chlorhydrique. La réaction terminée tout le chlorure aluminique est dissout; une nouvelle quantité n'est pas attaquée. On verse le produit obtenu sur de la glace, la solution benzénique presque incolore est ensuite rapidement séchée et l'excès de benzène est chassé au bain-marie. Pendant l'évaporation le soufre cristallise partiellement. On porte la liqueur-mère à 0° pour laisser déposer la plus grande partie du soufre. Celle là a l'odeur piquante du sulfure de phényle pur, qui n'est cependant pas alliacée ou désagréable. Le liquide contient encore en dissolution une certaine quantité de soufre; pour l'en débarrasser on l'agite quelque temps avec un excès d'alcool, jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus. On filtre, l'alcool est évaporé et la liqueur restante est distillée à pression réduite, elle passe presque totalement à 171° (pression 28 m.m.). Le point d'ébullition à 765 m.m. de pression était de 296°. Les quantités de soufre et de diphénylsulfure (brut) étaient resp. de 11.6 et 66 gr., tandis que celles calculées pour l'équation:

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

$$S_2Cl_2 + 2\,C_6H_6 + AlCl_3 = (C_6H_5)_2\,S\,.\,AlCl_3 + S + 2\,HCl$$

sont de 11.9 et 67.9 grammes.

J'ai obtenu les mêmes résultats avec le chlorobenzène, seulement le soufre est beaucoup plus difficilement séparable par sa grande solubilité dans le dichlorodiphénylsulfure.

Action du bichlorure de soufre SCl_2 sur le benzène.

M.M. Friedel et Crafts [1]) qui ont étudié cette action ont obtenu, outre le sulfure de phényle, du thiophénol et du thianthrène, mais ils ont fait bouillir le mélange des liquides réagissants et après la décomposition avec de l'eau ils ont distillé tout le produit. Comme on le verra ci dessous, la formation du thianthrène est due d'une part à l'action du soufre, séparé pendant la réaction, sur le benzène bouillant en présence du catalyseur d'autre part à l'action du soufre sur le sulfure de phényle pendant la distillation [2]).

J'ai opéré de la même façon qu'avec l'autre chlorure, seulement la température a été maintenue à 0°; il fallut diluer le chlorure avec deux fois son poids de benzène. Il se forme une couche jaune foncé, non colorée en bleu. Le produit brut de la réaction après la décomposition avec de l'eau glaciale est aussi dans ce cas presque incolore il ne se dépose pas de soufre.

En partant de 80 gr. du dichlorure de soufre il faut ainsi 105 gr. du catalyseur (calculé pour une mol.: 104 gr.) et on obtient 125 gr. de sulfure phénylique (calculé 143 gr.; malgré l'emploi d'un réfrigérant de 80 c.m. je n'ai pu empêcher qu'un peu de chlorure de soufre ne se volatilise avec l'acide chlorhydrique).

Dans les conditions de l'expérience l'huile brute est du

---

[1]) Friedel et Crafts. Ann de Chim. et Phys. [6] 1. p. 580.

[2]) F. Krafft et R. Lyons. B. 1896, p. 435.

sulfure de phényle presque pur; en fractionnant ce liquide on ne peut obtenir que quelques gouttes avec un point d'ébullition entre 120° et 160° de l'odeur du chlorobenzène. En distillant le reste à pression réduite, il restait une très petite quantité distillant à 8 m.m. au-dessus de 200°.

Le sulfure de phényle ainsi obtenu est incolore, p. s. à 15° = 1.1160 [1]), p. d'éb. à 8 m.m. 156°, à 28 m.m. 171°, à 760 m.m. 296°.

Il me semble que c'est la méthode de préparation la plus facile de ce corps.

On peut représenter l'action à 0° par l'équation:

$$SCl_2 + 2\,C_6H_6 + AlCl_3 = (C_6H_5)_2\,S\,.\,AlCl_3 + 2\,HCl.$$

Pour voir si le bichlorure de soufre agit autrement à une température plus élevée, j'ai répété ces expériences à 60°. Alors la quantité du catalyseur est plus grande: sur 40 gr. de SCl_2 il faudrait plus de 60 gr. (calculé pour une mol.: 52 gr.); le liquide se colorait bientôt en bleu foncé et il se dégageait du gaz sulfhydrique. Par cette coloration se traduit la formation du thianthrène (v. ci-dessous); il s'est donc formé du soufre qui à 60° commence à agir sur le benzène en donnant ce sulfure, et le soufre à son tour est le produit de la décomposition du dichlorure selon l'équation:

$$2\,SCl_2 = S_2Cl_2 + Cl_2.$$

Nous pouvons donc nous attendre à des quantités considérables de chlorobenzène. Le produit obtenu, après la décomposition avec de l'eau, est plus ou moins coloré. En le fractionnant on peut recueillir une fraction avec un point d'ébullition de ± 130°, puis on obtient (à une pression de 30 m.m.) le sulfure de phényle entre 170°—190°, et il reste dans le ballon une masse résineuse, dont on peut extraire avec du benzène un peu de thianthrène.

De 40 gr. du dichlorure j'ai obtenu 7.4 et 10.0 gr. de

---

[1]) Bourgeois, B. 1895 p. 2321 donne 1.1166 à 15°.

chlorobenzène (p. d'éb. 125°—135°), 28.4 et 22.4 gr. de diphénylsulfure et 0.3 rep. 0.1 gr. de thianthrène (p. de f. 157—159°).

Il convient de mentionner à ce propos que M.M. Krafft et Lyons (l. c.) ont aussi étudié cette action; la quantité du catalyseur était de beaucoup inférieure à celle employée par moi; le dégagement de l'acide chlorhydrique terminé ils maintenaient le mélange quelque temps de 40—45°. Probablement ce temps était très long, car ils ont obtenu des quantités considérables de thianthrène, de telle sorte, qu'ils nomment cette action un mode de préparation recommandable pour ce corps.

Dans l'équation donnée plus haut j'ai admis un produit additionnel entre le catalyseur et le sulfure phénylique; on peut l'obtenir en faisant bouillir du sulfure de carbone avec 1.3 gr. de $AlCl_3$ et 1.8 gr. (une mol.) de sulfure de phényle, jus'quà ce que le chlorure d'aluminium ait disparu; puis on chasse le dissolvant en évacuant. Après refoidissement la combinaison cristallise sous forme de prismes ou d'aiguilles incolores. A l'air humide ils s'altèrent immédiatement. Pour l'analyse le corps est comprimé dans un exsiccateur entre du papier buvard sec, et pesé dans un petit matras taré, rempli d'eau.

Le chlore est dosé par titrage, l'aluminium à l'état d'oxyde.

0.493 gr. exigèrent 46.2 c.c. de NaOH $^1/_{10}$ N = 0.1617 gr. Cl.
0.874 „ donnèrent 0.138 gr. Al_2O_3.

Trouvé: Al 8.35 % Cl 32.8 %
Calculé pour $(C_6H_5)_2$ S . $AlCl_3$: Al 8.6 % Cl 33.3 %.

Action du soufre sur le benzène et le chlorure aluminique.

J'ai fait bouillir au bain-marie 32 gr. de soufre et 50 gr. du catalyseur, c. à. d. une mol. de S_8 sur trois mol. de $AlCl_3$ avec 240 gr. de benzène (24 mol.). Il ne se forme pas d'acide chlorhydrique. Le liquide se colore immédiate-

ment en bleu foncé et il se dégage un courant abondant de gaz sulfhydrique. Après trois heures la réaction est terminée; une nouvelle quantité du catalyseur est presque sans action; on laisse le flacon bien bouché en repos pendant quelques jours. Alors des cristaux bleu foncé presque noirs se sont déposés, tandis que le benzène surnageant est à peu près décoloré. Contre les parois du matras se trouvent des prismes rougeâtres, qui ont l'aspect du produit additionnel $(C_6H_5)_2S.AlCl_3$. J'ai recueilli un peu de ces cristaux.

0.104 gr., décomposés avec de l'eau, sont neutralisés par 10.0 c c. de NaOH $^1/_{10}$ N = 0.352 gr.

Trouvé: 33 8 %;
Calculé pour $(C_6H_5)_2S.AlCl_3$: 32.8 %.

La solution benzénique contient encore un peu de ce corps, mais le reste est tellement mélangé avec les cristaux bleus, que je n'ai pas réussi à les séparer. J'ai tâché de l'isoler par du benzène bouillant, mais il est peu soluble dans ce dissolvant.

En décomposant le mélange avec de l'eau, on obtient du diphénylsulfure et du thianthrène; pour enlever le premier on agite pendant quelque temps avec de l'alcool froid, dans lequel le thianthrène est insoluble, puis on essore à la trompe. Le thianthrène brut est purifié par recristallisation dans l'acide acétique glacial, le sulfure de diphényle par distillation dans le vide.

Les quantités (brutes) obtenues dans les conditions décrites sont: $(C_6H_5)_2S$ 40.7 gr. $(C_6H_4)_2S_2$ 29.6 gr.
Calculé: „ 46.5 „ et „ 27.1 „
Pour l'équation: $S_3 + 6\,C_6H_6 + 3\,AlCl_3 = 2\,(C_6H_5)_2S.AlCl_3 + (C_6H_4)_2S_2\,AlCl_3 + 4\,H_2S$.

Les quantités de thianthrène sont donc trop grandes, ce qui correspond avec un manque de sulfure phénylique. Ce résultat étant probablement dû à l'action secondaire du soufre sur le diphénylsulfure formé, on peut s'attendre à ce que l'augmentation de la concentration de celui ci donne de plus grandes quantités de thianthrène (on peut accepter que la concentration du soufre reste constante, par ce qu'il

est très peu soluble dans le benzène). Pour atteindre ce but on n'a qu'à diminuer l'excès de benzène.

Le tableau suivant donne un aperçu des expériences.

	Soufre	$AlCl_3$	C_6H_6	$(C_6H_5)_2S$	$(C_6H_4)_2S_2$	
ire bouillir	8 gr.	13 gr.	120 gr.	11.0 gr.	6.1 gr.	Pour préparer le thianthréne il ne faut donc pas employer trop de benzène.
1 heures au	" "	" "	100 "	10.9 "	6.2 "	
bain-marie.	" "	" "	80 "	10.9 "	6.6 "	
	" "	" "	60 "	10.2 "	7.4 "	
	" "	" "	40 "	8.2 "	9.8 "	
	" "	" "	30 "	6.0 "	11.8 "	
	Calculé pour l'équation donnée			11.3 "	6.7 "	

Pour obtenir la combinaison $(C_6H_4)_2S_2 . AlCl_3$ j'ai fait bouillir 4 gr. de soufre, 7 gr. de $AlCl_3$ et 12 gr. de benzène pendant quelques heures, puis j'ai dilué le liquide obtenu avec 100 c.c. de benzène bouillant (pour empêcher autant que possible la cristallisation du produit additionnel $(C_6H_5)S . AlCl_3$). Quand une quantité suffisante des cristaux bleu-foncé s'étaient déposés, ils furent analysés de la manière décrite pour le produit additionnel $(C_6H_5)_2 AlCl_3$. Le chlore est dosé selon VOLHARD et le thianthrène séparé est aussi déterminé.

1 012 gr. exigèrent 89.7 c.c. de $AgAzO_3$ $^1/_{10}$ N = 0.3140 de gr. Cl et donnèrent 0.280 gr. de Al_2O_3 et 0.474 gr. de thianthrene (pur).

Trouvé:	31.0 % Cl	7.5 % Al	46.8 % thianthrène.	
Calculé pour $(C_6H_4)_2S_2 . AlCl_3$:	30.3 " "	7.7	61.9 "	"
" " $(C_6H_5)_2S . AlCl_3$:	33.3 " "	8.6	0 "	

Malgré les précautions observées le produit est donc mélangé avec du $(C_6H_5)_2S . AlCl_3$.

Il se forme encore un troisième produit pendant cette réaction. Quand on dissout le thianthrène brut (v. ci-dessus) dans de l'acide acétique bouillant, il reste toujours une trace d'une poudre incolore; on peut la recristalliser dans le xylène bouillant, dans lequel elle est aussi fort peu soluble. Son point de fusion se trouve à 315°. C'est donc probablement un produit de condensation à poids moléculaire élevé. Les quantités sont d'ailleurs si minimes, que je n'ai eu

qu'environ 0.100 gr. entre les mains. Chauffé avec le chlorure aluminique le corps donne une coloration vert émeraude.

Il est remarquable que les colorations que donnent avec le catalyseur les produits de condensation sont analogues à celle qu'ils donnent avec l'acide sulfurique concentré et avec le brome.

	$AlCl_3$	H_2SO_4	Br_2
Sulfure de phényle thianthrène troisième produit.	Incolore * bleu-foncé * vert émeraude.	Incolore bleu-pourpre vert émeraude.	— (forme un produit substitué) bleu-foncé * vert de chrome foncé.

Il est possible que ces colorations soient dues à la formation de corps additionnels, dissociant facilement. Je ne veux pas discuter ici la constitution de ces produits, parce que seulement ceux avec un astérique sont connus à l'état cristallisé [1]; mais il est bien probable que la liaison entre l'atome de soufre et la partie inorganique de la molécule est de la même nature. Je mentionne sous ce rapport que les dérivés de l'oxygène aussi donnent avec le chlorure aluminique comme avec l'acide sulfurique des produits d'addition [2].

Peut-être que l'analogie de ces corps avec ceux du soufre, dont la tétra-valence est généralement acceptée, est une preuve pour la tétravalence de l'oxygène. (v. Hoogewerff et v. Dorp, ce Recueil XVIII p. 211 et XXI p. 364).

Assen.

Laboratoire chimique de l'école secondaire.

---

[1]) On peut préparer le thianthrène di bromure en dissolvant le thianthrène dans un mélange de sulfure de carbone et de brome. En refroidissant il se dépose des beaux cristaux bleu-foncé, tandis que la solution devient incolore. En faisant bouillir celle-ci le brome se dégage totalement, et il ne reste que le thianthrène.

[2]) L'éther anhydre donne aussi avec les halogènes des corps additionnels. K. Fries. B. 1904, 2339; Douglas Mc Intosh, Centr. Bl. 1905, I, p. 921 et 1459.

L. Thoby de Bruyn

Cornelis Adriaan Lobry de Bruyn,

PAR *M.* J. C. A. SIMON THOMAS.

(Avec portrait.)

Le 23 Juillet 1904 se répandait partout la triste nouvelle, que la patrie Néerlandaise venait de perdre un de ses chimistes les plus éminents: le docteur C. A. LOBRY DE BRUYN, Professeur à l'université d'Amsterdam venait, en effet, d'être arraché à sa famille et à la science, après une courte et cruelle maladie, à l'âge de 47 ans, à un âge où l'on pouvait encore tant attendre de son activité.

Depuis 1894 il était membre de la rédaction de ce Recueil, dans lequel il a publié ses travaux les plus importants; aussi ai-je volontiers répondu à l'invitation, que m'a faite la Rédaction de faire la biographie de l'homme, qui a tant contribué à établir la réputation, dont jouit actuellement le Recueil; cette notice, dont la place dans cette publication est toute indiquée, me permet d'adresser à la mémoire de mon regretté beau-frère un dernier hommage.

CORNELIS ADRIAAN LOBRY DE BRUYN naquit à Leeuwarden le 1er Janvier 1857; il était le troisième fils du Docteur N. LOBRY VAN TROOSTENBURG DE BRUYN, médecin à Leeuwarden et de M. A. I. BERGSMA.

Il passa ses années d'enfance chez son grandpère maternel, qui était bourgmestre d'Idaarderadeel; c'est dans l'école modeste du village, qu'il reçut sa première instruction; c'est au sein de la jeunesse villageoise, où il considérait chacun comme son égal, qu'il puisa cette tournure

d'esprit qu'il conserva durant toute sa vie, de s'intéresser si vivement au sort des pauvres. A l'âge où l'instruction de l'école villageoise ne lui suffisait plus, il retourna à Leeuwarden et y fréquenta de 1869 à 1874 les cours de la „Hoogere Burgerschool". Pendant cette période se développa en lui, sous l'influence de VAN DER BURG, plus tard professeur en pharmacie à l'Université de Leide, cet amour pour la chimie, qui fut décisive pour sa carrière scientifique. Encore une année il dut s'astreindre à l'étude du latin et du grec, afin d'être admis à l'Université, et de pouvoir se mettre à l'étude de sa science de prédilection.

En 1875, L. d. B. entra à l'Université de Leide, précisément au moment où l'enseignement de la chimie venait de passer entre des mains nouvelles et actives; VAN BEMMELEN pour la chimie inorganique et FRANCHIMONT pour la chimie organique avaient succédé à VAN DER BOON MESCH et avaient amené une vie toute neuve dans l'ancien laboratoire de Leide. L. d. B. s'appliqua avec zèle à l'étude des sciences naturelles, et suivit en même temps les cours de philosophie théorique de LAND, montrant ainsi avec quelle ampleur d'idées il concevait l'étude de ces sciences. BAKHUIS ROOZEBOOM, qui fut un de ses contemporains au Laboratoire de Leide, l'a exprimé si clairement, comment ceux-ci jugeaient L. d. B., dans son discours d'ouverture du cours de l'Université d'Amsterdam en cette année, qu'il consacra à L. d. B. [1]) „Reeds in zijn studietijd trok DE BRUYN de aandacht door den ijver waarmede hij zich aan zijne taak wijdde. Zoowel de praktische oefeningen in anorganisch als in organisch werk werden door hem zeer ernstig ter harte genomen. Ik herinner mij nog de schoone serie preparaten van Molybdaenchloriden en -oxychloriden, die hij als oefeningswerk vervaardigde."

L. d. B. n'était cependant pas de ceux qui vivent exclusivement dans le cabinet d'études et dans le laboratoire;

---

[1]) Chem. Weekblad, I, 959.

il prit, au contraire, une part active à la vie des étudiants; pendant un an il fut président de la Faculté des Sciences; il était membre du cercle scientifique „Humboldt", dont il fut l'un des fondateurs, et d'une Société générale littéraire; il avait en outre un grand cercle d'amis, appartenant à toutes les facultés, ce qui lui permit d'élargir son horizon et de satisfaire ses gouts pour les questions scientifiques et sociales les plus diverses.

Deux ans avant sa promotion il devint l'assistant de Franchimont, et c'est sous la direction de ce dernier qu'il prépara sa thèse sur „l'action du cyanure de potassium en solution alcoolique sur les trois dinitrobenzènes. Il obtint ainsi le titre de Docteur le 31 Octobre 1883. Ce premier travail constituait sans contredit une belle promesse pour l'avenir; il contenait une série de faits nouveaux, établis avec les plus grands soins, et montra que son auteur était un homme, susceptible de bien observer et de déduire avec logique.

L. d. B. ne se contenta pas de sa promotion pour clore la période des études, et d'accord avec son maître, il se rendit à Paris pour poursuivre ses recherches dans le laboratoire de Würtz. Mais il ne travailla que peu de temps sous la direction de ce dernier, le célèbre chimiste mourut brusquement au début du printemps de 1884. Toutefois cette courte période ne fut pas sans porter ses fruits, ainsi que le prouvent ses communications sur l'acide propénylglycolique [1]), et sur l'action de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfurique dilué sur l'aldol [2]).

Dans le laboratoire de Friedel, où il entra après la mort de Würtz, il fit, pour continuer le sujet de sa thèse de doctorat, une étude cristallographique dans le but de démontrer l'identité des deux orthopositions dans le noyau benzénique [3])

---

[1]) Bull. Soc. Chim., 42, 159.
[2]) Bull. Soc. Chim, 42, 161.
[3]) Ce Rec., III, 383.

Il revint à Leide dans l'été de 1884, et reprit ses fonctions d'assistant, tandis qu'au laboratoire, il poursuivait son travail, commencé à Paris, sur l'acide éthénylglycolique [1]). Il prit l'acroléine comme point de départ et étudia en même temps les produits de la condensation de cette substance [2]).

A cette époque il se fiança à la plus jeune des filles du professeur d'obstétrique et de gynécologie à l'Université de Leide, A. E. Simon Thomas, fiançailles qui conduisirent en 1887 à un mariage, d'où naquirent deux fils et deux filles.

Dans l'intervalle, L. d. B. fut appelé à exercer son activité dans une nouvelle direction. Au moment où l'on introduisait l'usage des torpilles avec leur charge de coton-poudre, la marine sentit la nécessité de recourir aux lumières d'un chimiste; c'est alors en 1885 que L. d. B. fut nommé chimiste de la marine.

Dans ses nouvelles fonctions il eut l'occasion de mettre en oeuvre son talent d'organisation; il n'avait à sa disposition ni laboratoire, ni organisation bien définie. Durant les premières anneés il dut se contenter de deux petites places dans la pharmacie de l'hôpital du Helder; ce n'est qu'à la fin de 1887 qu'il put s'installer dans son laboratoire, construit complètement sur ses plans, dans les batiments du service des torpilles; quoique réduits, les locaux étaient suffisants pour se livrer à des recherches étendues de chimie. Malgré les conditions défavorables, dans lesquelles il se trouvait au début de ses nouvelles fonctions, il parvint cependant à apporter des améliorations à la préparation du fulminate de mercure [3]).

Appelé au début à faire l'examen des explosifs, il fut peu-à-peu chargé de tout le travail analytique de la marine, et à partir de 1890, il fut aidé d'un assistant, van Leent, qu'il associa à ses recherches scientifiques.

---

[1]) Ce Rec. IV, 221.
[2]) Ce Rec. IV, 231.
[3]) Berl. Ber., 19 1370; Ce Rec., 5, 184.

C'est ainsi qu'il fixa les conditions auxquelles toute une série de produits devaient satisfaire; ces produits, achetés par les administrations publiques sur la simple bonne foi, furent désormais soumis à un examen rigoureux. Inutile de dire quelles économies l'état put ainsi réaliser!

Il en fut de même pour d'autres produits, tels que les lubrifiants et les couleurs, que l'on présentait sous des noms sonores à des prix beaucoup trop élevés et que L. d. B. ramena, par ses analyses, à leur valeur réelle.

Il n'est pas étonnant que par la nature de ses travaux, L. d. B. devint bientôt un analyste expérimenté, en même temps que ses connaissances techniques se développaient. On en trouve d'ailleurs les preuves dans plusieurs de ses publications, car chaque fois qu'il avait l'occasion d'examiner un produit, il trouvait toujours quelque chose de neuf, il avait à exprimer de nouvelles idées ou à signaler des lacunes. Se rattachent à cette période ses recherches sur la méthode volumétrique de dosage du cuivre selon DE HAËN [1]), en collaboration avec VAN LEENT, sur le dosage du soufre dans le cuivre [2]), sur l'analyse de l'étain phosphoré [3]), sur l'analyse des caoutchoucs [4]), en collaboration avec VAN LEENT, et sur le point d'inflammation des pétroles [5]). Cette dernière recherche présente la particularité intéressante que ce fut pour lui l'occasion de montrer son caractère dans la lutte qu'il soutint pour obtenir l'élevation de la limite légale du point d'inflammation des pétroles.

Il reconnut que le faible point d'inflammation du pétrole que la puissante société américaine lance en quantité considérable sur le marché européen, était la cause des nombreux incendies que provoquait le pétrole; comme cette substance était employée presqu' exclusivement comme moyen

---

[1]) Ce Rec., X, 119.
[2]) Ce Rec., X, 125.
[3]) Ce Rec., XII. 262.
[4]) Chem. Zeit., 18, 309.
[5]) Chem. Zeit., 20, 251 et 624

d'éclairage par les classes peu fortunées, L. d. B. se sentit poussé à défendre de toutes ses forces les intérets du peuple en montrant comment il était possible, à son avis, d'obliger la puissante société de production à éviter ces grands dangers pour la vie et la propriété. Aussi il défendit ses idées dans ce sens au sein de la „Petroleum-commissie", réunie sous la présidence de M. PIJNAPPEL; mais à sa grande douleur il fut contraint à comprendre que les Pays-Bas seuls ne peuvent prendre des mesures, aux quelles les grandes puissances environnantes ne prennent pas part.

Son exposé remarquable de l'article „lubrifiants" dans „de Scheikunde voor den ingenieur" de HOOGEWERFF date également de cette époque.

L'étude des explosifs comportait nécessairement la plus grande partie de son activité au Laboratoire de la marine, et il acquit bientôt en cette matière une autorité considérable. Aussi à cette époque où l'on introduisait la poudre sans fumée, il eut l'occasion de rendre à son pays les plus grands services. Il découvrit également un fait nouveau, notamment l'explosivité propre du nitrate d'ammonium [1]), qui mêlé à des substances combustibles, fut utilisé dans une large mesure dans la préparation des explosifs de sûreté.

Dès qu'il en eut l'occasion, il reprit ses recherches scientifiques; d'abord il poursuivit le sujet de sa thèse doctorale en faisant l'étude comparative des trois dinitrobenzènes, sujet qui l'occupa jusqu'à la fin de sa vie et dont il développa les conclusions dans un mémoire, paru l'année dernière dans ce Recueil [2]).

Dans l'intervalle, L. d. B. commença en 1888 une autre étude, qui entre ses mains prit bientôt un grand développement, l'étude comparative de la solubilité notamment des sels dans l'alcool éthylique et méthylique [3]). Le

---

[1]) Ce Rec., X, 127.
[2]) Ce Rec., XXIII, 39
[3]) Ce Rec., XI, 112.

premier résultat de ces recherches fut en 1891 la préparation de l'hydroxylamine libre, qu'en raison de son peu de stabilité en milieu aqueux on n'était pas parvenu jusqu' alors à obtenir à l'état libre. Cette substance fut isolée en 1891 par L. d. B. en décomposant le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution dans l'alcool méthylique par le méthylate de sodium, et en distillant ensuite sous pression réduite [1]). Puis suivirent ses travaux, d'abord en collaboration avec FRANCHIMONT [2]), et puis avec VAN LEENT, sur les dérivés ammoniacaux des hydrates de carbone, et enfin sur la préparation de l'hydrazine libre [3]).

L'hydrazine elle-même, préparée par lui en 1896 dans des conditions plus avantageuses par distillation de l'hydrate d'hydrazine avec de l'oxyde de barium [4]), fut alors soumise à une étude physique et chimique approfondie.

L'étude des dérivés ammoniacaux des hydrates de carbone avait fixé son attention sur cette catégorie de substances, car il fit ensuite en collaboration avec ALBERDA VAN EKENSTEIN la découverte importante de la transformation des sucres les uns dans les autres sous l'influence des alcalis étendus [5]).

Lorsque GUNNING, à l'âge de 70 ans, prit sa retraite, L. d. B., qui était tout désigné pour la carrière professorale, fut appelé en 1896 à la chaire de chimie de l'Université d'Amsterdam. Le 2 novembre 1896, il débuta dans ses nouvelles fonctions par un discours d'ouverture „de organisch chemische synthese, haar macht en haar toekomst".

Il ne lui fut donné que huit années pour remplir ses fonctions dans l'enseignement, mais dans ce court espace de temps il eut l'occasion d'accomplir la promesse qu'il avait faite dans son discours: „Ik kan u de verzekering

---

[1]) Ce Rec., X, 100.
[2]) Ce Rec., XII, 286.
[3]) Ce Rec., XIII, 431.
[4]) Ce Rec., XV, 174.
[5]) Ce Rec., XIV, 203.

geven, dat ik, wat de natuur mij aan werkkracht gegeven heeft, en wat de liefde voor het vak mijner studie daaraan toevoegt, ter beschikking zal stellen van het onderwijs en van de wetenschappelijke beoefening der Scheikunde."

Avec Bakhuis Roozeboom, qui succéda peu au paravant à van 't Hoff, il partagea le travail, et L. d. B. fut chargé de l'enseignement de la chimie organique et d'une partie de l'enseignement chimique des élèves en pharmacie.

Pour un homme consciencieux, comme L. d B., la tâche était trop lourde, et absorbé à l'excès par des cours et des examens, il put trop peu poursuivre ses études scientifiques, qu'il considérait cependant comme très importantes. En outre le Gouvernement ne voulut pas consentir à se passer complètement de ses services, et le nomma „Adviseur voor wis-, natuur- en scheikundige zaken". Malgré le peu de besogne que réclamaient ces fonctions, il dut cependant y consacrer une partie de son temps si précieux. En 1901, la nomination du Dr. Schoorl comme lecteur le débarrassa de l'enseignement de la pharmacie, et ainsi il fut soulagé d'une partie du fardeau, qui pesait sur lui. Peu s'en fallut qu'il n'acceptât l'invitation qui lui fut faite d'occuper une chaire à Vienne, et si les circonstances n'avaient pas été modifiées, il eut certainement quitté Amsterdam pour accepter le poste de professeur, que lui offrait l'Université d'Utrecht.

Son ancien élève et depuis son collaborateur, Schoorl l'a exprimé avec quels soins il préparait ses cours; les expériences furent essayées chaque année de nouveau. C'était à cause de ça que pendant sa leçon, il était absolument certain de ses expériences et que ces dernières s'exécutaient de manière sûre et simple.

Les nombreuses marques de sympathie, qui furent envoyées après sa mort, ont montré ce qu'il était pour ses élèves. Au laboratoire il était le professeur sévère, qui se consacrait totalement à son travail et qui exigeait des autres ce qu'il exigeait de lui-même; en dehors du laboratoire, il était

l'ami de ses élèves, s'intéressait aux circonstances de leur vie et les recevait au sein de son cercle de famille.

Au cours de sa carrière de professeur, L. d. B. poursuivit les recherches qu'il avait commencées au laboratoire de la marine; avec ALBERDA VAN EKENSTEIN il continua ses travaux sur les sucres, avec ses élèves STEGER, BLANKSMA et VAN GEUNS [1]) ses études sur les trois dinitrobenzènes, et il détermina en outre les vitesses réactionnelles de la décomposition de ces substances. De plus en plus il se sentit attiré par les problèmes de la chimie générale, notamment ceux qui sont en rapport avec la chimie organique. Dans cet ordre, d'idées, il publia des travaux sur les solutions colloïdales [2]) sur la démonstration de la présence des molécules dans les dissolutions [3]), et en dernier lieu, en collaboration avec VAN CALCAR sur les modifications de concentration et sur la cristallisation au sein des dissolutions sous l'influence de la force centrifuge [4]).

Malheureusement il n'a pu achever son travail principal, qu'il avait annoncé dans son discours comme son programme d'étude, et dont il attendait tant, ainsi qu'il découle de ses propres paroles, pour le développement futur des théories chimiques. Ce travail est l'étude systématique des transpositions atomiques intramoléculaires. Tout le temps que L. d. B. put trouver disponible, il le consacra à cette étude; pendant les vacances il prenait à peine le temps de se reposer des fatigues de ses fonctions. Sans relâche il réunissait les données éparses dans la littérature; il a laissé, déjà classés, une foule de documents, et avait déjà commencé la rédaction de la monographie de ce sujet. Puisse se trouver une main pour achever ce travail que L. de B. avait tant à coeur, et pour faire en sorte qu'il ne soit point perdu pour la science!

---

[1]) Ce Rec., XVIII, 9; XX, 115; XXIII, 26.
[2]) Ce Rec., XIX, 236, 251.
[3]) Ce Rec., XXIII, 155.
[4]) Ce Rec., XXIII, 218.

Cependant L. d B. a travaillé et produit suffisamment pour pouvoir occuper une place d'honneur parmi les chimistes néerlandais. Il fut à plusieurs reprises l'objet de distinctions honorifiques: en 1897 il fut nommé „lid van de Kon. Academie van Wetenschappen"; il fut invité à accepter une chaire à l'Université de Vienne; peu avant sa mort il fut élu „Foreign Member of the Chemical Society of London"; enfin les éloges, que publièrent les grandes revues de l'étranger à l'occasion de sa mort, montrent l'estime que lui portait le monde scientifique.

C'est avec un profond regret, que nous nous rappelons pas seulement du savant, mais aussi de l'homme simple et bon, qui aimait tant la science, et qui portait un si grand intérêt à ses semblables et surtout aux peu fortunés. C'est grâce à son amour de la science qu'il défendait de toutes ses forces, chaque fois que l'occasion s'en présentait, ceux qui la pratiquaient; il ne cessait de démontrer que les particuliers, aussi bien que l'état et les communes, ne peuvent se passer des services, que peut rendre la chimie dans ses diverses applications, des services que peuvent rendre des chimistes de valeur. C'est grâce à son amour pour ses semblables que, même aux moments où ses travaux l'absorbaient le plus, il ne permettait pas que l'on frappât en vain à sa porte pour obtenir de son trésor de connaissances quelque chose, qui puisse servir à améliorer le bien être général.

En avril 1904 il eut une première atteinte de colique hépatique. En apparence rétabli, il se soumit docilement au régime qui lui fut prescrit et reprit ses travaux avec la même ardeur qu'auparavant; peu de temps même avant la seconde attaque, qui cette fois le mena à la tombe, il se déclarait mieux portant, qu'il ne l'avait été depuis longtemps. Mais le mal guettait sa victime, et le 5 Juillet il fut à nouveau frappé; pendant deux semaines sa famille et ses amis vécurent entre l'espoir et la crainte; il supporta ses souffrances avec un courage admirable, jusqu'à ce que

ses forces l'abandonnèrent; il rendit le dernier soupir le matin du 23 Juillet.

Le Mercredi 27 suivant fut un jour pénible: nous le conduisimes à sa dernière demeure; tel que l'eut été son désir, les funérailles furent fort simples; une seule couronne recouvrait son cercueil, la couronne de sa vénérable mère; une seule voix s'éleva sur sa tombe, la voix de son vénéré maître FRANCHIMONT. Cette voix fit comprendre à ses deux jeunes fils éplorés, ce que nous avions tous dans l'esprit et dans le coeur.

Profondément émus, nous rentrâmes chez nous; nous comprenions que nous venions de rendre les derniers devoirs à un homme, qui avait bien mérité de sa patrie.

Tâchons maintenant de donner un aperçu des principaux travaux de L. d. B.

En premier lieu c'est l'étude comparative des trois dinitrobenzènes [1]), qu'il a poursuivie pendant toute sa carrière scientifique, qui demande notre attention.

Il est remarquable que cette étude ait été commencée et terminée par l'étude du cyanure de potassium sur les dinitrobenzènes, la première dans sa thèse pour le doctorat [2]), la dernière avec M. VAN GEUNS en 1903 [3]).

D'abord L. d. B. nous a indiqué [4]) les méthodes pour se procurer ces trois isomères à l'état de pureté et en quantité suffisante pour étudier leurs propriétés.

Pour l'orthodinitrobenzène ce sont les résidus de la préparation du métadinitrobenzène, d'où l'on peut extraire cette substance au moyen de l'acide nitrique du commerce; pour le paradinitrobenzène, c'est la méthode, indiquée par

---

[1]) Ce Rec. XIII 101, XVIII 9, XX 115, XXIII 26.
[2]) Ce Rec. II 205, 236, 238.
[3]) Ce Rec. XXIII 26.
[4]) Ce Rec. XIII 101.

M. Nietzki [1]), où l'on passe par le nitrosophénol 1.4 et la dioxime de quinone, qui donne le meilleur rendement.

Les principaux résultats de l'étude comparative sont les suivants. Quant aux propriétés physiques les trois isomères suivent la règle de Carnelley et Thomson, que les solubilités diminuent avec l'élévation des points de fusion, qui sont pour le méta-: 89.°72, pour l'ortho-: 116.°5 et pour le paradinitrobenzène; 172.°1. Quant aux propriétés chimiques L. d. B. a trouvé, que seulement par rapport à l'acide chlorhydrique et les halogènes les trois isomères se comportent d'une façon analogue, c. à. d. que le groupe nitro est substitué par l'halogène, mais que dans toutes les autres réactions l'isomère méta se distingue toujours du dérivé ortho et le plus souvent du para. Ces deux autres se comportent d'une manière identique envers les alcalis aqueux ou alcooliques, qui donnent une substitution quantitative d'un des groupes nitro, tandis que le métadinitrobenzène est réduit en dérivé azoxique. Mais dans d'autres réactions, p. e. l'action de l'ammoniaque alcoolique, et l'action du monosulfure de sodium, étudiée avec M. Blanksma [2]), ils s'écartent l'un de l'autre.

Dans ce dernier cas le dérivé ortho donne une substitution directe, tandis que le dérivé para est transformé en dérivé azoïque et le dérivé méta en dérivé azoxique.

Le cyanure de potassium sec et en solution aqueuse réagit sur les trois isomères comme réducteur, mais en solutions alcooliques la réaction est très intéressante.

Il est alors sans action sur l'orthodinitrobenzène, même à une température de 170°; avec l'isomère para il donne une substitution d'un groupe nitro par le groupe oxyalkyle; avec l'isomère méta cette même substitution a lieu, mais en outre le groupe cyanogène est introduit entre les deux groupes nitro.

---

[1]) Berl. Ber. XX 614; XXI 428.
[2]) Ce Rec. XX 115.

Avec M. Steger L. d. B. a étudié la vitesse de substitution d'un groupe nitro par un oxyalkyle [1]) et a trouvé que celle-ci est plus grande dans le paradinitrobenzène que dans l'orthodinitrobenzène. Pour l'éthylate de sodium la relation entre les vitesses de substitution du para- et de l'orthodinitrobenzène est plus grande que pour le méthylate de sodium.

La réaction si intéressante entre le cyanure de potassium en solutions alcooliques et les trois dinitrobenzènes a été traitée encore une fois par L. d. B. dans un mémoire théorique intitulé: Action du cyanure de potassium sur les corps aromatiques nitrés [2]). Dans cette note il tâchait de donner une explication de la différence de l'action du cyanure envers les trois isomères, en admettant que la réaction commence par une addition de KCN au groupe nitro, addition, que l'orthodinitrobenzène ne peut subir, et qui serait suivie dans le cas du métadinitrobenzène par une transposition intramoléculaire du groupe cyanogène.

Pour le trinitrobenzène symétrique L. d. B. a démontré avec van Leent [3]), que ce corps se prête à une addition directe d'alcoolate, et Hantzsch et Kissel ont prouvé, que cette addition a aussi lieu avec le cyanure de potassium. La supposition de l'addition du cyanure de potassium dans le cas des dinitrobenzènes n'a donc rien d'invraisemblable.

Outre cette étude comparative des trois dinitrobenzènes L. d. B. a exécuté aussi quelques recherches avec deux trinitrobenzènes: le trinitrobenzène dissymétrique (1. 2. 4), qu'il a préparé par la nitration du paradinitrobenzène [4]) et le trinitrobenzène symétrique (1. 3. 5) [5]). Pour le premier corps il a démontré la facilité avec laquelle un des groupes nitro est substitué, pour l'autre, le fait intéressant, qu'un

---

[1]) Ce Rec. XVIII 9.
[2]) Ce Rec., XXIII, 47.
[3]) Ce Rec., XIV, 150.
[4]) Ce Rec., IX, 184.
[5]) Ce Rec., IX, 208, XIII, 148 et XIV, 150.

des groupes nitro, quoiqu'ils soient placés tous les trois en position méta vis à vis l'un de l'autre, peut être substitué par l'oxyméthyle ou l'oxyéthyle.

En second lieu c'est l'étude comparative des alcools méthylique et éthylique comme dissolvants [1]) qui entre les mains de L. d. B. a conduit à tant de recherches d'une haute importance pour notre science.

Ce sont principalement des sels, dont la solubilité a été déterminée, et dont L. d. B. a trouvé, qu'ils sont sans exception plus solubles dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique, et que la règle de Dumas et Péligot: „Les propriétés dissolvantes de l'alcool méthylique sont en quelque sorte intermédiaires entre celles de l'alcool ordinaire et celles de l'eau," est valable pour presque tous les sels et aussi pour d'autres corps, p. e. pour les hydrates de carbone et pour l'ammoniaque, mais à l'exception de la nitroglycérine, du collodion, du chlorure et de l'iodure de mercure, de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique et des corps nitrés aromatiques. Pour les sulfates hydratés, les vitriols, L. d. B. a trouvé qu'ils sont solubles en abondance dans l'alcool méthylique, mais que pour la plupart ils donnent après quelque temps un dépôt cristallin, qui consiste en hydrates ou alcohydrates. Pour le sulfate de de nickel, dont la solution est la plus stable, il a étudié beaucoup plus tard, en partie avec M. Jungius [2]), les rapports, principalement pour élucider la question s'il faut admettre que les hydrates existent comme tels dans les dissolutions. Il en conclut, que dans la solution méthylalcoolique le sulfate de nickel perd en partie son eau de cristallisation.

Mais ce qui est plus important que les déterminations elles-mêmes, c'est l'application de l'alcool méthylique comme dissolvant pour la synthèse chimique, que L. d. B. entrevit et qu'il indiqua le plus clairement dans son mémoire,

---

[1]) Ce Rec., XI, 112; Berl. Ber., XXVI, 268.

[2]) Ce Rec., XXII, 407, 421 et 422.

„Ueber Methyl- und Aethylalcohol" [1]). Là il fixe l'attention de ses collègues sur le profit, qu'on pourrait tirer de la grande solubilité de l'ammoniaque, de plusieurs sels et du sodium, ou plutôt du méthylate de sodium, dans l'alcool méthylique pour tant de réactions chimiques, pour le dernier aussi à cause de sa plus grande stabilité en comparaison avec l'éthylate de sodium. Lui-même il ne tarde pas à s'en servir, et les fruits de cette application sont: l'hydroxylamine et l'hydrazine libres, la transformation directe des hydrates de carbone en dérivés ammoniacaux.

En relisant la communication provisoire sur l'hydroxylamine libre [2]), on ne sait ce qu'il faut le plus admirer: le courage, avec lequel L. d. B. a continué les recherches sur ce corps si explosif ou la perspicacité, qu'il a montrée pour atteindre son but. Je me souviens encore, avec quelle satisfaction il me racontait qu'enfin le 1er Juillet 1891 il avait vu se solidifier dans le réfrigérant l'hydroxylamine pure. L'exclusion de l'eau, qu'il regarda comme la cause des efforts infructueux de M. Lossen, qui a découvert l'hydroxylamine, pour isoler cette base, et la distillation à pression réduite l'avaient conduit à ce résultat. L'eau fut exclue en se servant de la dissolution du chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool méthylique absolu, et en la décomposant par le méthylate de sodium dans le même dissolvant.

Déjà un an plus tard [3]) L. d. B. nous donnait la description détaillée du mode de préparation et des propriétés physiques et chimiques de l'hydroxylamine libre. Ces propriétés confirment la formule, adoptée pour ce corps; on retrouve les propriétés du groupe hydroxyle, par rapport à d'autres liquides et par rapport aux sels, et le pouvoir réducteur n'a rien de surprenant, quand on se souvient, que

---

[1]) Berl. Ber., XXVI, 268.
[2]) Ce Rec., X, 100.
[3]) Ce Rec., XI, 18.

la même chose a lieu avec les alcools en comparaison avec les carbures d'hydrogène. L'hydroxylamine est un corps explosif, parce que sa décomposition en N_2, NH_3 et H_2O a lieu avec dégagement de chaleur.

En 1894 [1]) L. d. B. nous annonça l'isolation de l'hydrazine libre. M. Curtius, qui a découvert l'hydrazine, pensait que cette base serait tellement instable, qu'elle ne pourrait exister à l'état libre. L. d. B. nous montra, qu'en décomposant le chlorhydrate d'hydrazine par le méthylate de sodium en solution méthylalcoolique, on peut l'isoler par distillation à pression réduite.

L'année suivante [2]) il trouva, que l'hydate d'hydrazine, déjà isolé dans un appareil spécial en argent pur par MM. Curtius et Schulz, peut être aussi préparé en des appareils de verre, quand on distille et fractionne à pression réduite, et il étudie quelques-unes de ses propriétés.

Dans une note il annonçait, qu'en distillant l'hydrate d'hydrazine avec un excès de BaO à pression réduite, l'hydrazine à peu près pure passe.

C'est cette méthode, qui est plus simple que la préparation en solution méthylalcoolique, qu'il a suivie après pour se procurer de plus grandes quantités de l'hydrazine libre, et pour étudier ses propriétés physiques et chimiques [3]). De cette recherche il ressort, que l'hydrazine libre n'est point du tout un corps si instable, qu'on l'avait pensé autrefois; seulement il faut éviter l'oxydation, mais dans une atmosphère d'hydrogène sec on peut la faire bouillir à la pression ordinaire sans décomposition et le point d ébullition est de 113°.5 à 761.5 m.m. Même on peut la chauffer à 350° sans décomposition perceptible.

En ce qui concerne son pouvoir dissolvant, l'hydrazine se comporte à peu près comme l'eau et l'hydroxylamine libre, elle

---

[1]) Ce Rec., XIII, 433.

[2]) Ce Rec., XIV, 82 et 85; Berl. Ber. XXVIII 3086.

[3]) Ce Rec., XV 174; Berl. Ber. XXVIII, 3085.

dissout plusieurs sels. Elle est une substance réductrice très puissante dans ce sens, qu'elle abandonne facilement son hydrogène; à l'air sec, exempt d'acide carbonique, elle s'oxyde lentement à la température ordinaire en s'échauffant et l'action d'autres éléments, comme les halogènes et le soufre, est d'accord avec cette propriété.

L. d. B. annonçait dans cette publication, qu'il allait étudier en commun avec M. E. Cohen les propiétés électrolytiques de l'hydrazine libre. Cette étude a été publiée en 1903 [1]) et a prouvé que la base libre possède un fort pouvoir ionisant, comparable à celui de l'eau.

La première communication sur la transformation directe des hydrates de carbone en dérivés ammoniacaux en commun avec M. Franchimont, parut en 1893 [2]); cette étude fut continuée, en partie avec M. van Leent, dans les années suivantes [3]).

Ils se forment tous par dissolution des sucres dans l'ammoniaque méthylalcoolique et à l'exception de la lactose-ammoniaque, qui est une vraie aldéhyde-ammoniaque, ils sont formés par élimination d'un ou deux molécules d'eau. Ils sont instables, à l'air ils perdent de l'ammoniaque et avec des acides dilués ils sont décomposés quantitativement en ammoniaque et en sucre. Ils ne donnent pas de sels, comme les isomères déjà connus, la chitosamine, et l'acrosamine et l'isoglucosamine de M. Fischer, qui étaient seulement connues comme sels. Le dérivé du fructose se distingue des autres dans sa composition — il est formé avec élimination de deux molécules d'eau et de deux atomes d'hydrogène — et dans sa stabilité, il peut être bouilli avec de l'acide dilué sans décomposition; pourtant il ne donne pas de sels.

Ce dérivé est surtout intéressant, parce que L. d. B.

---

[1]) Comm. d. l. Séance de l'Acad. d. Sc. d'Amsterdam, Février 1903.

[2]) Ce Rec., XII, 286.

[3]) Ce Rec., XIV, 98, 134, XV, 81, XVIII, 72; Berl. Ber. XXVIII 3082.

a trouvé en commun avec M. ALBERDA v. EKENSTEIN [1]) que la chitosamine libre, isolée du chlorhydrate par décomposition avec le méthylate de sodium en solution méthylalcoolique, donne par ébullition dans cette solution ce même corps. Ce fait prouve le rapport, qui existe entre la chitosamine et les sucres simples.

Dans l'étude de l'ammoniaque sur les sucres L. d. B. était frappé par l'observation, que le pouvoir rotatoire de plusieurs sucres change, quand on les laisse en contact avec l'ammoniaque aqueuse diluée. Cette observation et une autre, que le même changement a lieu au contact des sels d'alcalis de quelques acides faibles, fut le point de départ d'une recherche, qu'il entreprit avec M. ALBERDA VAN EKENSTEIN, et qui conduisit à la découverte si intéressante de la transformation réciproque des sucres l'un dans l'autre.

D'abord [2]) ils donnent les preuves décisives de cette transformation sous l'influence de l'ion hydroxyle (alcalis, oxydes alcalino terreux, carbonates d'alcalis etc.) pour le fructose et le mannose. Le mannose est séparé par son hydrazone et identifié comme méthylmannoside, la formation du glucose est prouvée par sa transformation en méthylglucoside et en acide saccharique, le fructose est extrait par divers dissolvants, et enfin séparé du glucose comme fructosate de chaux.

Le mécanisme des transformations est expliqué par une transposition intramoléculaire, qui a lieu sous l'influence de l'ion hydroxyle, et est d'accord avec les formules stéréochimiques des trois sucres de M. E. FISCHER.

Aussi donnent-elles, selon les auteurs, une preuve pour le schéma : $-\overset{\diagup O \diagdown}{CH}-C\begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix}$, accepté par M. FRANCHIMONT et M. MARCHLEWSKI pour le glucose.

Enfin les auteurs dirigent l'attention sur le rôle, que ces

---

[1]) Ce Rec., XVIII, 77.

[2]) Ce Rec., XIV, 156 et 203; Berl. Ber. XXVIII, 3078.

transformations peuvent jouer dans les procédés chimiques, qui se passent dans les tissus des plantes et dans l'industrie des sucres.

Dans un mémoire suivant [1]) L. d. B. et A. v. E. étudiaient la transformation des sucres sous l'influence de l'hydroxyde de plomb et là on trouve déjà une indication, que la réaction est encore plus compliquée, que les auteurs ne l'avaient supposé au commencement, car les produits de la transformation ne sont pas les mêmes qu avec les alcalis. Le glucose donne bien du mannose, mais pas de fructose, et ce dernier, quoique transformé, ne donne ni glucose, ni mannose.

Pour élucider ces différences il leur fallut un plus grand nombre de méthodes de séparation des sucres; dans ce but ils préparèrent et étudièrent les méthyl-, éthyl, amyl-, allyl-, benzylphénylhydrazones et les β-naphtylhydrazones des sucres [2]).

C'était une recherche de longue durée, qui demandait toute la patience et la persévérance de L. d. B. et de son collaborateur, mais enfin ils furent en état d'en communiquer les résultats dans trois autres mémoires [3]) Ce résultat a été obtenu surtout en étudiant de plus près, d'une part l'action des alcalis sur le galactose, d'autre part celle de l'hydroxyde de plomb sur le glucose, le fructose et le galactose.

Au lieu de deux autres sucres la réaction fait naître, en partant d'un sucre, quatre autres sucres.

Ainsi le galactose donne le talose, deux nouveaux cétoses cristallisés, nommés tagatose et pseudo-tagatose et un quatrième sucre, nommé galtose. Le tagatose occupe par rapport au galactose la même place, que le fructose par rapport au glucose et au mannose, car il donne la même osazone.

---

[1]) Ce Rec., XV, 92.

[2]) Ce Rec., XV, 97 et 225.

[3]) Ce Rec., XVI, 257, 262 et 274.

Le glucose fait naître, outre du fructose et du mannose, un nouveau cétose, le pseudo fructose et encore un cétose, nommé glutose. Ce dernier est préparé le plus aisément par l'action de l'hydroxyde de plomb sur le fructose. Il peut être isolé par sa propriété de ne pas être fermentescible et sa présence dans les mélasses exotiques donne une explication des pertes, jusqu' alors incompréhensibles, observées dans les distilleries, qui emploient de ces mélasses.

Encore deux fois les auteurs reviennent sur leurs expériences des transformations des sucres sous l'influence des alcalis. la première fois [1]) en montrant que les sucres composés: le maltose, le lactose et le mélibiose subissent une décomposition comparable à l'inversion ordinaire; la seconde fois [2]) en prouvant par une étude détaillée, que le pseudotagatose n'est autre chose, que le l. sorbose, l'antipode du sorbose ordinaire. Ce résultat est surtout intéressant, parce que c'est le premier exemple de la transition directe de la série de la dulcite en celle de la mannite.

Pour aboutir à ce résultat ils n'ont pas seulement comparé les sucres, mais aussi les hexites qu'ils donnent par réduction, c. à. d. les sorbites et les idites, et dans cette recherche les combinaisons benzaliques des alcools polyatomiques et des oxyacides leur ont rendu de bonsservices [3]).

En étudiant l'action des alcalis dilués sur les sucres, L. d. B. et A. v. E. ont aussi préparé les dérivés formaliques [4]), qui se forment par l'action du trioxyméthylène sur les sucres en présence de l'acide sulfurique ou phosphorique, et qui sont des dérivés mono- ou diformaliques. Ils ont été conduits à cette étude par l'action analogue du trioxyméthylène sur les oxyacides, par laquelle ils avaient préparé les dérivés formaliques de ces acides [5]).

---

[1]) Ce Rec., XVIII, 147.
[2]) Ce Rec., XIX, 1.
[3]) Ce Rec., XVIII, 150 et 305, XIX, 178.
[4]) Ce Rec., XXII, 159.
[5]) Ce Rec., XX, 331 et XXI, 310.

Les recherches physico-chimiques de L. d. B. ont été partiellement décrites dans les pages précédentes en rapport avec les sujets auxquels elles s'attachent.

Il nous reste encore une recherche de haute importance, d'où L. d. B. a tiré la conclusion, qu'il y a continuité entre les solutions véritables, les solutions colloïdales et les suspensions.

Cette idée lui est d'abord venue en étudiant „l'état physique de substances, insolubles dans l'eau, formées dans un milieu de gélatine" [1]).

Il trouva, qu'avec la gélatine aqueuse il est chose facile d'obtenir pour ainsi dire toutes les substances amorphes insolubles sous forme de solution colloïdale, et il s'explique ce phénomène en admettant, que dans ce milieu l'agglomération des molécules en particules visibles est empêchée ou excessivement retardée. Mais ces particules invisibles ne sont pas en repos dans cette solution, et dans l'argent colloïdal qui, formé dans un milieu de gélatine par l'action du formaldéhyde sur le nitrate d'argent, est au commencement totalement transparent, mais dépose après quelque temps un miroir d'argent, on a un exemple, qu'elles s'unissent en particules visibles. Aussi le phénomène, bien connu dans la photographie, de la maturation de la gélatine au bromure d'argent est expliqué par une agglomération des particules, et L. d. B. démontra qu'il n'est pas nécessaire d'avoir recours avec M. Eden à l'existence de plusieurs modifications du bromure d'argent, ni d'admettre avec M. Luther qu'on ait affaire ici à une action réductrice de la gélatine.

Dans un mémoire suivant [2]) L. d. B. fixa l'attention sur le fait, qu'on revient de deux manières, par voie optique et par voie chimique, sur des valeurs, qui sont d'un même ordre de grandeur, pour le diamètre des particules qui, en

---

[1]) Ce Rec., XIX, 236.

[2]) Ce Rec., XIX, 251.

solutions colloïdales, polarisent la lumière réfléchie, et il posa la question, s'il ne serait pas possible, en appliquant la méthode optique de TYNDALL, de démontrer la présence des molécules dans les dissolutions.

A cette question une réponse affirmative a été donnée dans une recherche, exécutée avec M. WOLFF [1]), où L. d. B. donna la preuve, qu'en formant d'après M. SPRING, le vide optique dans une dissolution il se produit une réflexion lumineuse appréciable avec des substances, d'un poids moléculaire élevé, véritablement solubles dans l'eau comme p. e. le saccharose et le raffinose. Aussi dans d'autres dissolvants: l'alcool méthylique, le chloroforme et l'éther acétique, la même chose a lieu; la tristéarine et le benzoylraffinose donnent une luminescence forte. Ainsi les solutions véritables de substances à poids moléculaire élevé sont susceptibles de provoquer la diffraction de la lumière aussi bien que les solutions colloïdales, ce qui prouve la continuité, qui existe entre les solutions véritables, les pseudo-solutions et les suspensions.

Dans cet ordre d'idées on peut se figurer, combien L. d. B. fut frappé du résultat d'une expérience, exécutée par M. VAN CALCAR qui, au cours de ses études clinico-bactériologiques, avait observé, qu'une solution de sulfocyanate de potassium devient plus concentrée dans la partie extérieure, quand on la centrifuge.

C'était une nouvelle preuve pour sa théorie, car de même qu'on sépare ainsi la graisse en suspension dans le lait, de même on peut provoquer une variation de concentration dans une solution véritable.

En commun avec M. VAN CALCAR [2]) il continua cette recherche et démontra, non seulement le changement de concentration pour plusieurs substances, mais aussi la possibilité d'une cristallisation du corps dissout par centrifugation.

---

[1]) Ce Rec., XXIII, 155.
[2]) Ce Rec., XXIII. 218.

C'est la dernière recherche expérimentale, que L. d. B. a exécuté, et j'arrive à la fin de mon aperçu de ses travaux les plus importants. J'ai passé sous silence bien d'autres et je donne ci-dessous la liste complète de ses publications. J'espère, que j'aurai réussi dans mes efforts pour donner une idée de tous les faits et de toutes les considérations nouvelles, dont LOBRY DE BRUYN, dans sa vie si laborieuse, a enrichi la science chimique.

Amsterdam, Mars 1905.

Liste chronologique et complète des travaux de

C. A. LOBRY DE BRUYN.

Rec. = Ce Recueil.
B. B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
K. A. = Verslagen der Kon. Academie van Wetenschappen te Amsterdam.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.

1883. Sur la réaction entre le métadinitrobenzène et le cyanure de potassium en solutions alcooliques Rec. II, 205.
Sur le remplacement du groupe AzO_2 par un oxyalkyle. Rec. II, 236.
Sur la réaction entre l'ortho- et le paradinitrobenzène et le cyanure de potassium et sur la séparation de l'orthodinitrobenzène de ses isomères. Rec. II, 238.

1884. Sur l'acide propénylglycolique. Bull. de la Soc. Chim. de Paris, 42, p. 159.
Action de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfurique dilué sur l'aldol. Bull. de la Soc. Chim. de Paris, 42, p. 161.
Etudes cristallographiques. Preuve pour l'identité des deux places ortho dans le noyau benzénique. Rec. III, 383.
Sur l'acide propionique, le bromure et le di-cyanure de propionyle. Rec. III, 387.

1885. Sur l'acide éthénylglycolique. Rec. IV, 221.
Note sur la formation de produits de condensation de l'acroléine. Rec. IV, 231.

1886. Zur Darstellung von Knallquecksilber. B. B. 19, 1370.
Samenstelling van een brandbluschmiddel. Maandbl. voor Natuurwetenschappen 1886, 202.

1890. Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés:
I. Sur le trinitrobenzène dissymétrique (1. 2. 4.) Rec. IX, 184.
II. Sur la transformation de l'orthochloro- et orthobromonitrobenzène en orthonitroanisol et orthonitrophénétol. Rec. IX, 197.
III. Sur la formation du dinitrophénol symétrique. Rec. IX, 208.
IV. Sur la substitution directe dans la série aromatique. Rec. IX, 210.

1891. Sur l'hydroxylamine libre. (Communication provisoire). Rec. X, 100.
Sur le dosage du soufre dans le cuivre rouge. Rec. X, 125.
Sur l'explosivité de l'azotate d'ammonium. Rec. X, 127.
L'examen du beurre par l'Oleoréfractomètre, (avec F. H. van Leent). Rev. internat. des Falsific: 5, 27 et 78.
Un appareil pour déterminer indirectement les tensions de vapeur. Rec. X, 132.
Le dosage volumétrique du cuivre selon la méthode de De Haen (avec F. H. van Leent), Rec. X, 119.
Ueber die Substitution der Nitrogruppe durch Chlor und Brom. B. B. 24, 3749.

1892. L'hydroxylamine I. Rec. XI, 18.
Les alcools méthylique et éthylique comme dissolvants. Rec. XI, 112.
Methyl- und Aethylalkohol als Lösungsmittel. Z. ph. 10, 782.

1892. Het loodbindend vermogen van beenderkool bevattende filters. Maandbl. voor Natuurwetenschappen 1892, No. 7.

1893. Préparation de l'orthodinitrobenzène. Rec. XII, 231.
Analyse du phosphure d'étain par le brome liquide. Rec. XII, 262.
Dérivés ammoniacaux cristallisés d'hydrates de carbone (avec A. P. N. Franchimont). Rec. XII, 286.
Darstellung des o. Dinitrobenzols. B. B. 26, 266.
Ueber Methyl- und Aethylalkohol. B. B. 26, 268.
Zouthydraten in methylalkoholische oplossing. Verhandelingen van het Natuur- en Geneeskundig Congres te Groningen.
Zusammenhang zwischen Reissfestigkeit und Feuchtigkeitsgehalt bei Hanf und Flachs. Ch. Z. 17, 172 und 1432.
Mineralöle auf Schiffen in den Tropen. Ch. Z. 17, 1412.
Analyse von mit Mineralöl gemischtem Spermacetöl. Ch. Z. 17, 1453.

1894. Formation directe des β-alkylhydroxylamines. Rec. XIII, 46.
Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés:
V. Etude comparative des trois dinitrobenzènes (Première partie). Rec. XIII, 101.
VI. Sur le trinitrobenzène et le dinitrophénol symétriques (avec F. H. van Leent). Rec. XIII, 148.
Sur la maltose et son anhydride (avec F. H. van Leent). Rec. XIII, 208.
Sur l'hydrazine (diamide) libre. Rec. XIII, 433.
Beständigkeit und Darstellung des freien Hydroxylamins. B. B. 27, 967.
Some experiments with free hydroxylamine. Chem. News 70, 111.
Untersuchung über Kautschukgegenstände (mit F. H. van Leent) Ch. Z. 18, 309.

1894. Ueber die an Kautschukgegenstände zu stellenden Forderungen. Ch. Z. 18, 329.

Das Oleorefractometer in der Butteranalyse. Ch. Z. 18, 1400.

Die Brullésche Methode zur Untersuchung der Butter. Ch. Z. 18, 1341.

1895. Préparation de l'hydrate d'hydrazine. Rec. XIV, 82.

Sur l'hydrate d'hydrazine. Rec. XIV, 85.

Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés:

VII. Le sodium et les alcalis caustiques par rapport à quelques substances polynitrées. Rec. XIV, 89.

VIII. Influence du groupe méthyle sur les propriétés des groupes nitro. Rec. XIV, 95.

Dérivé ammoniacal de la d-glucose. Rec. XIV, 98.

Sur le point d'ébullition de la nitroglycérine. Rec. XIV, 131.

Dérivés ammoniacaux de quelques sucres (lactose, maltose, galactose, xylose, arabinose, rhamnose) (avec. F. H. van Leent). Rec. XIV, 134.

Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés:

IX. Sur le trinitrobenzène symétrique (avec F. H. van Leent). Rec. XIV, 150.

Action des alcalis dilués sur les hydrates de carbone I. (Expériences provisoires). Rec. XIV, 156.

Action des alcalis sur les sucres, II: Transformation réciproque des uns dans les autres des sucres glucose, fructose et mannose (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XIV, 203.

Einwirkung von Alkaliën auf Kohlehydrate (mit W. Alberda van Ekenstein). B. B. 28, 3078.

Ueber die Ammoniakderivate der Kohlehydrate. B. B. 28, 3082

Ueber das freie Hydrazin. B. B. 28, 3085.

1895. Darstellung und einige Eigenschaften des Hydrazinhydrats. B. B. **28**, 3086.

Petroleumbildung aus Thran als Vorlesungsversuch. Ch. Z. **19**, 851.

Ueber eine bequeme Darstellungsweise der stereochemischen Formeln der Kohlehydrate. Ch. Z. **19**, 1682.

1896. L'hydrazine libre I. Rec. XV, 174.

Action des iodures alkylés sur l'hydroxylamine. (Rectification). Rec. XV, 185.

Dérivés ammoniacaux de la mannose, de la sorbose et de la galactose (avec F. H. van Leent). Rec. XV, 81.

Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés (avec F. H. van Leent):

X. Substitution directe des groupes nitro par le chlore (brome) par l'action de l'acide chlor-(brom) hydrique. Rec. XV, 84.

XI. Action de la potasse méthylalcoolique sur l'acide trinitrobenzoïque. Rec. XV, 89.

Transformation des sucres sous l'influence de l'hydroxyde de plomb (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XV, 92.

Sur quelques nouvelles hydrazones des sucres; les naphtylhydrazones et les phénylhydrazones alkylées (méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl- et benzyl.) I (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XV, 97.

Sur les méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl-, benzylphénylhydrazones et les β-naphtylhydrazones des sucres (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XV, 225.

Der Entflammungspunkt von Petroleum. Ch. Z. **20**, 251 und 624.

1897. Action des alcalis sur les sucres (avec W. Alberda van Ekenstein):

IV. Remarques générales. Rec. XVI, 257.

V. Transformation de la galactose. Les tagatoses et la galtose. Rec. XVI, 262.

VI. La glutose et la pseudo-fructose. Rec. XVI, 274.

1897. Action de l'eau bouillante sur la fructose. Rec. XVI, 282.
Het chitosamine z. g. glucosamine, K. A., 1897, 317.
Eine bequeme Form der Pipette. Ch. Z. 21, 669.

1898. Action de l'eau sur l'acroléine bibromée. Rec. XVII, 259.
De substitutiesnelheid van een nitrogroep door een oxyalkyl. K. A., 1898, 166.

1899. Corps aromatiques nitrés:
XII. Etude comparative des trois dinitrobenzènes (avec A. Steger). Rec. XVIII, 9.
Influence de l'eau sur la vitesse de transformation de l'ortho-dinitrobenzène par le méthylate et l'éthylate de sodium (avec A. Steger). Rec. XVIII, 41.
Un dérivé ammoniacal du fructose. Rec. XVIII, 72.
La chitosamine libre (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XVIII, 77.
Action des alcalis sur les sucres. VI Le maltose, le lactose et le mélibiose (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XVIII, 147.
Les combinaisons benzaliques de quelques alçools polyatomiques (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XVIII, 150.
Sur l'hydrazine libre. Rec. XVIII, 297.
Sur la démonstration de la force relative des acides. Rec. XVIII, 299.
Préparation de formose au moyen d'hydroxyde de plomb amorphe (avec W. Alberda van Ekenstein), Rec. XVIII, 309.
Influence de l'eau sur la vitesse de formation des éthers ordinaires (avec A. Steger). Rec. XVIII, 311.
Les combinaisons benzaliques de quelques oxyacides (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XVIII, 305.
Ueber das freie Chitosamin. B. B. 31, 2476.
Het isodialdaan (met H. C. Bijl). K. A. 1899, 112.
d-Sorbose en l-sorbose (ψ-tagatose) en hunne configuratie (met W. Alberda van Ekenstein). K. A. 1899, 295.

1899. Die Explodirbarkeit des reines Kaliumchlorats. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 633.

1900. L'état physique de substances, insolubles dans l'eau, formées dans un milieu de gélatine. Rec. XIX, 236.

Quelques remarques sur la grandeur des particules présentes dans les solutions colloïdales ou pseudo-solutions. Rec. XIX, 251.

Sur l isodialdane (tétraldane) de Würtz. (avec. H. C. Bijl). Rec. XIX, 173.

Le d-sorbose et le l-sorbose (ψ-tagatose) et leur configuration (avec W. Alberda van Ekenstein.) Rec. XIX, 1.

Sur quelques dérivés nouveaux appartenant à la classe des sucres (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XIX, 178.

Overzicht van de resultaten eener vergelijkende studie der drie dinitrobenzolen. K. A. 1900, 342.

Een nieuwe soort formal- (methyleen-)verbindingen van sommige oxyzuren, (met W. Alberda van Ekenstein). K. A. 1900, 373.

1901 Une nouvelle classe de dérivés aldéhydiques (notamment formaliques ou méthyléniques) des oxyacides (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XX, 331.

Etude comparative des trois dinitrobenzènes:

III. Action du monosulfure de sodium (avec J. J. Blanksma). Rec. XX, 115.

1902. Dérivés formaliques ou méthyléniques des oxyacides II. (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XXI, 310.

Formaldehyd (methyleen)- derivaten van suikers en glucosiden (met W. Alberda van Ekenstein). K. A. **11**, 152.

De kookpuntskromme voor het systeem: hydrazine + water, (met J. W. Dito. K. A. **11**, 155.

Unlösliche anorganische Körper in colloïdaler Lösung. B. B. **35**, 3079.

Isomerie bei den β-Naphtylhydrazonen der Zucker. (mit W. Alberda van Ekenstein). B. B. **35**, 3082.

1903. Les hydrates du sulfate de nickel et l'alcool méthylique. Rec. XXII, 407.

Les ions transportent-ils le dissolvant au cours de l'électrolyse? Rec. XXII, 430.

Les dérivés formaliques des sucres (méthylène-glucosides) (avec W. ALBERDA VAN EKENSTEIN). Rec. XXII 159.

Cristallisation et dissociation en solution solide (avec C. L. JUNGIUS). Rec. XXII, 298.

Sur l'état dans lequel se trouvent les hydrates du sulfate de nickel en solution méthylalcoolique (avec C. L. JUNGIUS). Rec. XXII, 421.

Sur la conductibilité électrique des hydrates du sulfate de nickel en solution méthylalcoolique (avec C. L. JUNGIUS). Rec. XXII, 426.

Dissociatie in en kristallisatie uit vaste oplossing (met C. L. JUNGIUS). K. A. **11**, 698.

Het geleidingsvermogen van hydrazine en van daarin opgeloste stoffen (met ERNST COHEN). K. A. **11**, 621.

Voeren de ionen gedurende de electrolyse het oplosmiddel mede? K. A. **12**, 159.

De toestand van hydraten van nikkelsulfaat in methylalcoholische oplossing (met C. L. JUNGIUS). K. A. **12**, 156.

1904. Etude comparative des trois dinitrobenzènes:

IV. Action du cyanure de potassium (avec J. W. VAN GEUNS). Rec. XXIII, 26.

V. Abrégé des résultats. Rec. XXIII, 39.

Action du cyanure de potassium sur les corps aromatiques nitrés. Rec. XXIII, 47.

L'application de la méthode optique de TYNDALL permet-elle la démonstration de la présence des molécules dans les dissolutions? (avec L. K. WOLFF). Rec. XXIII, 155.

Sur le mécanisme de la synthèse de l'acide salicylique (avec S. TYMSTRA). Rec. XXIII, 385.

1904. Sur les variations de concentration de solutions et sur la cristallisation de substances dissoutes sous l'influence de la force centrifuge, (avec R. P. VAN CALCAR). Rec. XXIII, 218.

De Beckmann'sche verschuiving; de omzetting van acetophenonoxim in acetanilide en hare snelheid, (met C. H. SLUITER). K. A. **12**, 813.

Concentratie-veranderingen in en kristallisatie uit oplossingen door centrifugaalkracht (met R. P. VAN CALCAR). K. A. **12**, 936.

Kan door toepassing der optische methode van TYNDALL de aanwezigheid der moleculen in oplossingen worden aangetoond (met L. K. WOLFF). K. A. **12**, 703 en 778.

Het mechanisme der salicylzuursynthese (met S. TYMSTRA Bz.). K. A. **13**, 21.

Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in o-Dinitrobenzol durch Oxymethyl und -äthyl (mit ALPH. STEGER). Zeitschr. f. physik. Chem. **49**, 333.

Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit der Aetherbildung, Vertheilung von Natrium zwischen Wasser und Methyl- bezw. Aethylalkohol (mit ALPH. STEGER). Zeitschr. f. physik. Chem. **49**, 336.

Discours.

1887. Het Schietkatoen, Voordracht Marine-Vereeniging. Verslagen Marine-Vereeniging 1886—87, bl. 369.

1890. Het rookvrije buskruit, chemisch beschouwd; Voordracht Marine-Vereeniging. Verslagen Marine-Vereeniging 1890—91, bl. 76.

1896. De organisch-chemische Synthese, haar Macht en haar Toekomst. Rede, bij de aanvaarding van het

Hoogleeraarsambt in de Scheikunde aan de Gemeentelijke Universiteit te Amsterdam, uitgesproken den 2den November 1896. Amsterdam, Gebrs. Schröder.

1900. Openingsrede, gehouden op de Algemeene Vergadering van het Genootschap ter Bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam. Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde 19 Oct., deel II, No. 19.

Amsterdam, Mars 1905.

Sur quelques dérivés chlorés des méthylals propylique et isopropylique[1]),

PAR *M.* LEON STAPPERS.

J'ai entrepris, à l'invitation de M. le professeur LOUIS HENRY, l'étude de divers dérivés méthyliques et méthyléniques se rattachant aux alcools propylique et isopropylique chlorés.

A. — DÉRIVÉS MÉTHYLIQUES

α — chlorés: $H_2C < \begin{matrix} Cl \\ O—C_3 \end{matrix} \ldots$

1. — *Oxyde de méthyle α — chloré et d'isopropyle*

$$Cl—CH_2—O—CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3. \end{matrix}$$

Ce composé résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le méthanal aqueux en présence de l'alcool isopropylique.

Voici le détail d'une opération:

A 75 grammes de la solution aqueuse à 40 % du méthanal, ce qui correspond à une molécule de $H_2C = O$, on a ajouté 60 grammes, soit une molécule, d'alcool isopropylique. Les deux liquides se dissolvent mutuellement.

Le mélange, convenablement refroidi, a été saturé de gaz acide chlorhydrique sec. Au-dessus d'une couche liquide

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), no. 12, pp. 1161—1171, 1904.

inférieure, qui est une solution aqueuse d'acide HCl, vient surnager un liquide plus léger, qui est un mélange de cet éther méthylique chloré mixte et de méthylal bi-isopropylique. Le chlorure de calcium ne sépare que peu de chose de la couche inférieure. Le rendement en produit brut équivant à 63 % environ du rendement théorique. Quelques rectifications permettent de retirer de ce liquide le dérivé méthylique chloré à l'état de pureté et de le séparer du méthylal isopropylique: $H_2C—[O.CH.(CH_3)_2]_2$, qui bout à 118°5 (ARNHOLD).

Cet oxyde de méthyl-isopropyle monochloré $Cl—CH_2—O—CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ constitue un liquide incolore, mobile, à odeur piquante.

Sa densité à 20°, par rapport à l'eau à la même température, est égale à 0.972.

Il bout, sous la pression de 760 millimètres, à 101°—102°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de MEYER, à la température d'ébullition de l'aniline, a été trouvée égale à 3.574.

Substance 0.1125 gr. Vol. de gaz exp. 25.9 c.c. Temp. de l'eau 15°. Haut. bar. 766 m.m.

La densité théorique est 3.749.

Son indice de réfraction pour la raie D, à la température de 18°, est 1.41136, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire de 27.72, alors que la théorie demande 27.144.

Ce corps est fort altérable à l'air ordinaire et répand des fumées, le chlore du composant $Cl—CH_2$ devenant, en présence de l'humidité de l'air, de l'acide HCl. Naturellement insoluble dans l'eau, il y disparaît rapidement en se transformant en ses générateurs.

Cette décomposition permet de faire aisément le dosage du chlore par titration; j'y ai trouvé 32.11 et 32.42 % de cet élément, alors que la formule en demande 32.71 %.

Sur quelques dérivés chlorés des méthylals propylique et isopropylique[1]**,**

PAR *M.* LEON STAPPERS.

J'ai entrepris, à l'invitation de M. le professeur LOUIS HENRY, l'étude de divers dérivés méthyliques et méthyléniques se rattachant aux alcools propylique et isopropylique chlorés.

A. — DÉRIVÉS MÉTHYLIQUES

α — chlorés: $H_2C < \begin{matrix} Cl \\ O—C_3 \end{matrix} \ldots$

1. — *Oxyde de méthyle α — chloré et d'isopropyle*

$$Cl—CH_2—O—CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3. \end{matrix}$$

Ce composé résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le méthanal aqueux en présence de l'alcool isopropylique.

Voici le détail d'une opération:

A 75 grammes de la solution aqueuse à 40 % du méthanal, ce qui correspond à une molécule de $H_2C = O$, on a ajouté 60 grammes, soit une molécule, d'alcool isopropylique. Les deux liquides se dissolvent mutuellement.

Le mélange, convenablement refroidi, a été saturé de gaz acide chlorhydrique sec. Au-dessus d'une couche liquide

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), no. 12, pp. 1161—1171, 1904.

inférieure, qui est une solution aqueuse d'acide HCl, vient surnager un liquide plus léger, qui est un mélange de cet éther méthylique chloré mixte et de méthylal bi-isopropylique. Le chlorure de calcium ne sépare que peu de chose de la couche inférieure. Le rendement en produit brut équivant à 63 % environ du rendement théorique. Quelques rectifications permettent de retirer de ce liquide le dérivé méthylique chloré à l'état de pureté et de le séparer du méthylal isopropylique: $H_2C—[O.CH.(CH_3)_2]_2$, qui bout à 118°5 (Arnhold).

Cet oxyde de méthyl-isopropyle monochloré $Cl—CH_2—O—CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ constitue un liquide incolore, mobile, à odeur piquante.

Sa densité à 20°, par rapport à l'eau à la même température, est égale à 0.972.

Il bout, sous la pression de 760 millimètres, à 101°—102°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de Meyer, à la température d'ébullition de l'aniline, a été trouvée égale à 3.574.

Substance 0.1125 gr. Vol. de gaz exp. 25.9 c.c. Temp. de l'eau 15°. Haut. bar. 766 m.m.

La densité théorique est 3.749.

Son indice de réfraction pour la raie D, à la température de 18°, est 1.41136, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire de 27.72, alors que la théorie demande 27.144.

Ce corps est fort altérable à l'air ordinaire et répand des fumées, le chlore du composant $Cl—CH_2$ devenant, en présence de l'humidité de l'air, de l'acide HCl. Naturellement insoluble dans l'eau, il y disparaît rapidement en se transformant en ses générateurs.

Cette décomposition permet de faire aisément le dosage du chlore par titration; j'y ai trouvé 32.11 et 32.42 % de cet élément, alors que la formule en demande 32.71 %.

2. — *Oxyde de méthyle-isopropyle bichloré bi primaire*

$$H_2C < \begin{matrix} O-CH < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3 \end{matrix} \\ Cl \end{matrix}$$ [1])

Ce corps se produit dans les mêmes conditions que le précédent, à l'aide de la mono-chlorhydrine propylénique, alcool secondaire $ClCH_2-CH(OH)-CH_3$.

C'est un liquide incolore, fort altérable à l'air, comme le précédent et en présence de l'eau.

Il bout sous la pression de 763 millimètres à 162°—164°.

Sa densité à 20° est égale à 1.197.

B. — DÉRIVÉS MÉTHYLÉNIQUES. — MÉTHYLALS ISOPROPYLIQUES

$$H_2C-\left(O-CH < \begin{matrix} C- \\ C- \end{matrix}\right)_2.$$

Ces corps se produisent de deux manières différentes:

a) Par la réaction des éthers méthyliques chlorés

$$H_2C < \begin{matrix} O-CH < \begin{matrix} C- \\ C- \end{matrix} \\ Cl \end{matrix}$$

sur le composé isopropylique correspondant, à fonction alcool, par conséquent dans la réaction précédente, action de HCl gaz sur le méthanal aqueux $H_2C=O$ aq., en présence de deux molécules de composé isopropylique. On soumet à l'action de la chaleur, pendant quelque temps, le composé primitivement formé.

b) D'une manière plus commode, par la réaction directe du poly-oxy-méthylène sur le composé alcoolique isopropylique.

A deux molécules de celui-ci, on ajoute une molécule de méthanal polymérisé $(H_2C=O)_n$ et quelque peu de chlorure ferrique anhydre. On chauffe pendant quelque temps au bain d'air, à une douce ébullition, ce mélange dans un appareil à reflux. La dépolymérisation s'accomplit aisément.

---

[1]) J'ai fait connaître autrefois le dérivé éthylique correspondant $Cl.CH_2-O-CH_2-CH_2Cl$, Eb. 153°, Corps remarquable par la différence d'aptitude réactionnelle du chlore dans les deux composants — CH_2Cl.

L. H.

La distillation fractionnée permet d'isoler sans difficulté le produit formé, alors que celui-ci est distillable.

Le rendement de ces opérations n'est que relativement satisfaisant: 38 grammes de chlorhydrine isopropylénique $ClCH_2—CH(OH)—CH_3$ avec 6 grammes de polyoxy-méthylène m'ont donné 15 grammes de produit, ce qui correspond à un rendement de 37 %.

1° Dérivés bichlorés.

Méthylal isopropylique symétrique bichloré bi-primaire

$$H_2C\begin{cases} O—CH < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3 \end{matrix} \\ O—CH < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3. \end{matrix} \end{cases}$$

Ce méthylal constitue un liquide incolore, mobile, peu odorant, d'une saveur amère très piquante.

Sa densité à 20° est égale à 1.150.

Il bout à 227°—228° sous la pression de 758 millimètres.

Son indice de réfraction pour la raie D, à 20°, est égal à 1.45607, d'où l'on déduit, pour la réfraction moléculaire, 47 511, alors que le calcul conduit à 47.583.

Le poids moléculaire de ce corps, déterminé par la cryoscopie dans la benzine, a été trouvé égal à 195.36 et 200.74. La formule correspond à 201.

Ce corps est stable en présence de l'air ordinaire et dans l'eau qui ne le dissout pas.

Le dosage du chlore a été effectué en chauffant le produit en vase clos avec une solution d'éthylate sodique dans l'alcool. On y a trouvé 35.45 et 35 27 % de cet élément, alors que la formule en demande 35.32.

Méthylal bi-propylique normal bisecondaire

$$H_2C < \begin{matrix} O\,.\,CH_2—CHCl—CH_3 \\ O\,.\,CH_2—CHCl—CH_3. \end{matrix}$$

La mono-chlorhydrine propylénique alcool primaire $H_3C—CHCl—CH_2(OH)$, préparée selon le procédé

indiqué l'an dernier par Louis Henry [1]), m'a fourni, dans les conditions indiquées précédemment, ce produit isomère du précédent; 65 grammes de cette chlorhydrine —CHCl— ont été consacrés à cet objet. Les premières rectifications de la masse liquide ont été opérées sous une pression très raréfiée.

Ce corps rappelle en tous points son isomère iso, à chaîne carbonée ramifiée.

Sa densité à 20° est égale à 1.145. Il bout sous la pression ordinaire à 228°.

Son poids moléculaire, déterminé cryoscopiquement dans la benzine, est 196.29 et 198.04, au lieu de 201 selon la formule.

Son indice de réfraction est 1.45307, qui correspond à 47.453 comme pouvoir réfringent moléculaire, alors que la formule indiquée demande 47.593.

On y a trouvé 35.27 et 35.40 % de chlore, alors que la théorie en demande 35.32 %.

Il est assez remarquable que ces deux composés isomères ont la même volatilité.

Les composés à chaîne carbonée rectiligne ont généralement un point d'ébullition plus élevé que les composés isomères à chaîne carbonée ramifiée. Ici cette différence est compensée par la différence de nature du composant éther haloïde, primaire $-CH_2Cl$ dans le composé iso-propylique, secondaire —CHCl— dans le composé propylique proprement dit.

Le composé isomère de l'un de ces deux méthylals, mais bi-primaire $H_2C-(O-CH_2-CH_2CH_2Cl)_2$, a été décrit précédemment par Louis Henry [2]).

Ce corps résulte de l'action de l'acide HCl gazeux sur

---

[1]) Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), année 1903, pp. 406 et suivantes. — Ce Recueil, T. XXII, p. 209.

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, T. XXIX (3), p. 223 (année 1895).

la solution de la monochlorhydrine tri-méthylénique $(HO)CH_2-CH_2-CH_2Cl$ — deux molécules — dans le méthanal $(H_2C=O)$ aq. de 40 %.

Il bout sous la pression ordinaire à 255°—258°. On voit que les rapports habituels de volatilité entre les dérivés propyliques, C—C—C, primaires et secondaires sont ici conservés.

2° Dérivés tétrachlorés.

1. — *Méthylal isopropylique tétrachloré symétrique.*

$$H_2C < \begin{matrix} O-CH.(CH_2Cl)_2 \\ O-CH.(CH_2Cl)_2. \end{matrix}$$

Ce corps résulte de l'action du poly-oxy-méthylène, dans les conditions indiquées, sur la di-chlorhydrine glycérique bi-primaire $ClCH_2-CH(OH).CH_2Cl$. 129 gr. de celle-ci et 15 grammes de $(CH_2=O)_n$ ont été mis en réaction en présence de quelques fragments de Fe_2Cl_6.

Le produit immédiat de l'opération a été soumis à la distillation sous une pression de 107 millimètres environ, et a passé vers 220°.

J'en ai recueilli 38 à 39 grammes ce qui correspond à un rendement d'environ 45 %.

Le produit de la distillation se prend en une masse cristalline par le refroidissement. J'ai trouvé dans ce composé 52.55 et 52.49 % de chlore, alors que la formule en demande 52.59.

Le méthylal isopropylique tétrachloré symétrique constitue un beau corps solide, d'une parfaite blancheur, insoluble dans l'eau et stable à l'air.

Il fond à 51° et bout vers 220° sous la pression de 107 millimètres.

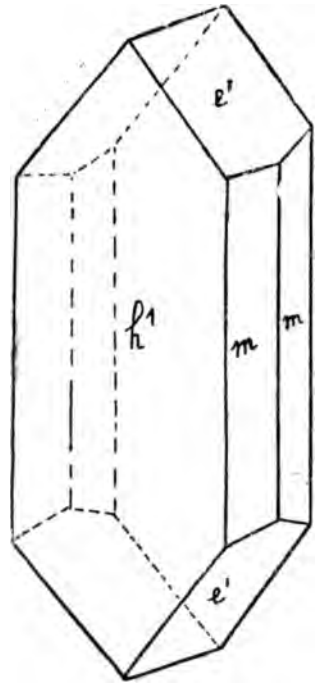
Son poids moléculaire, à la suite de déterminations cryoscopiques dans la benzine, a été trouvé égal à 276.3; la formule correspond à 270.

Ce corps est insoluble ou fort peu soluble dans la pétro-

léine, mais il se dissout aisément dans la benzine, l'éther ordinaire et le chloroforme. Il est susceptible de cristalliser de ces solutions par évaporation spontanée en cristaux magnifiques, d'un grand éclat et susceptibles d'atteindre quelques centimètres de longueur. Leur aspect extérieur indique qu'ils appartiennent au système clinorhombique.

M. le professeur Kaisin a bien voulu en faire l'examen. Voici la note qu'il m'a remise à ce sujet et pour laquelle je lui exprime tous mes remerciements:

Les cristaux qui ont été étudiés sont extrêmement bien formés: leurs faces, parfaitement planes et brillantes, permettent des mesures fort exactes. Leur dimension va de quelques millimètres à 2 $^1/_2$ centimètres. Les grands cristaux sont tous très régulièrement formés et leurs faces ne fournissent pas de moins bonnes images goniométriques que les faces des plus petits.



On reconnaît à première vue la symétrie monoclinique: tous les cristaux examinés présentent les mêmes faces:

$$m = (110) \quad h' = (100) \quad e' = (011).$$

On a mesuré:

$$\begin{aligned} m' \; m \; (\text{sur } x) &= 140°27' \\ h' \; m \quad\quad\quad &= 70°13'30'' \\ e' \; m \quad\quad\quad &= 37°11'30'' \\ e' \; e' \; (\text{sur } z) &= 108°19' \end{aligned}$$

d'où l'on tire:

$$\alpha \, (= h'p) = 82°50'$$
$$a : b : c = 2.787 : 1 : 1.384.$$

Il existe dans ces cristaux un plan de clivage facile parallèle à h'; un autre clivage, distinct, mais assez imparfait, se montre suivant y'.

On aperçoit au travers de *h'*, en lumière convergente, l'image d'un des axes optiques: ceux-ci sont contenus dans le plan de symétrie [1]).

2. — *Méthylal propyligue normal tétrachloré bi (primaire-secondaire)*

$$H_2C < \begin{matrix} O.CH_2—CHCl—CH_2Cl \\ O.CH_2—CHCl—CH_2Cl. \end{matrix}$$

J'ai obtenu ce composé par la méthode ordinaire, à l'aide de la dichlorhydrine glycérique dissymétrique: $CH_2Cl—CHCl—CH_2(OH)$.

Celle-ci a été préparée par la combinaison directe du chlore avec l'alcool allylique. Je crois inutile de revenir sur cette réaction bien connue.

J'ai trouvé dans ce corps 52.14 et 52.26 % de chlore, alors que la formule correspond à 52.59.

A l'inverse de son isomère le composé précédent, ce composé constitue un liquide incolore, assez épais et peu mobile. Je ne suis pas parvenu à le congeler dans un mélange réfrigérant de neige et de chlorure de calcium hydraté; il y devient seulement fort épais et perd sa fluidité.

Sa densité à l'état liquide est égale, à 20°, à 1.370.

Son indice de réfraction pour la raie D à 20° est égal à 1.49399, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire de 57.381, alors que la théorie conduit à 57.477.

Son poids moléculaire, déterminé cryoscopiquement dans la benzine, a été trouvé égal à 275 et 270.94; la formule correspond à 270.

---

[1]) Ces cristaux seront l'objet d'un nouvel examen en même temps que ceux d'autres composés analogues, renfermant les systémes $CH < \begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br, \end{matrix}$ — $CH < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Br, \end{matrix}$ et — $CH < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2I, \end{matrix}$ tous corps remarquables par leur aptitude à prendre l'état cristallin.

L. H.

Ce travail été fait au laboratoire de chimie génerale de l'Université de Louvain.

Je me fais un devoir d'exprimer à MM. les professeurs Louis Henry et Paul Henry mes bien vifs remerciements pour leur bienveillante et efficace intervention dans ces recherches, que j'ai été au regret de ne pas pouvoir rendre plus complètes, à cause de ma santé qui a laissé à désirer.

Sur l'isopropanol trichloré 1.1.1
$Cl_3C-CH(OH)-CH_3$, [1])

PAR *M.* ÉDOUARD VICTORIA, S. J.

Les dérivés chlorés des alcools sont des corps qui présentent un puissant intérêt, tant au point de vue physique qu'au point de vue chimique. Ils permettent, en effet, de déterminer les relations d'influence réciproque des radicaux —OH et —Cl, deux des plus importants parmi les radicaux fonctionnels des composés carbonés.

C'est à partir de l'étage C_2 que l'on rencontre des alcools chlorés où le composant alcool est intact. La série de chloruration de l'alcool éthylique est aujourd'hui complète, et je rappelle volontiers que c'est dans le laboratoire de Louvain que le second de ses termes, l'alcool bichloré $Cl_2CH-CH_2(OH)$, a été mis au jour par M. le professeur DELACRE. A l'étage C_3, on rencontre un certain nombre d'alcools de cette sorte se rattachant aux alcools propylique primaire $H_3C-CH_2-CH_2(OH)$ et isopropylique $H_3C-CH(OH)-CH_3$: ce sont les monochlorhydrines propyléniques.

$$H_3C-CHCl\quad-CH_2(OH)$$
$$H_3C-CH(OH)-CH_2Cl$$

et les dichlorhydrines glycériques d'ordres divers

$$ClH_2C-CHCl\quad CH_2(OH)$$
$$ClH_2C-CH(OH)-CH_2Cl.$$

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 11, pp. 1087—1123, 1904.

Mais on ne connaissait guère, l'an dernier, au moment où j'ai commencé ces recherches, les alcools propyliques polychlorés renfermant plusieurs atomes de chlore fixés sur le même atome de carbone, voisin du composant alcool.

A l'invitation de M. le professeur Louis Henry, je me suis proposé de combler cette lacune en préparant les alcools isopropyliques bi- et trichlorés, qui, avec la chlorhydrine isopropylénique, représentent les dérivés de méthylation des trois alcools éthyliques chlorés.

$$\begin{array}{l} H_3C—CH(OH)—CH_2Cl \\ \quad CH_2(OH)—CH_2Cl \\ H_3C—CH(OH)—CHCl_2 \\ \quad CH_2(OH)—CHCl_2 \\ H_3C—CH(OH)—CCl_3 \\ \quad CH_2(OH)—CCl_3. \end{array}$$

J'aurais eu ainsi à ma disposition une série complète de composés permettant de déterminer, par les faits, l'influence exercée sur le caractère alcool secondaire par une quantité régulièrement progressive de chlore.

Pour obtenir ces composés, je ne pouvais évidemment pas songer à m'adresser à l'action directe du chlore sur la mono-chlorhydrine isopropylénique $H_3C—CH(OH)—CH_2Cl$. Cette action mériterait sans doute d'être examinée à fond: on peut prévoir déjà que, le chlore se portant de préférence sur le composant alcool secondaire $<CH(OH)$, elle équivaudrait en fin de compte à l'action du chlore sur l'acétone.

Je me suis adressé dans ce but à la méthode si avantageuse de préparation des alcools secondaires imaginée par M. Grignard, au cours du développement objectif de la méthode si féconde des synthèses organo-magnésiennes. On sait avec quelle facilité l'aldéhyde acétique $H_3C—CH=O$ se transforme en alcool isopropylique par l'emploi des composés méthylo-magnésiens. Les aldéhydes mono-, bi- et trichlorées

$$ClCH_2—CH=O$$
$$Cl_2CH-CH=O$$
$$Cl_3C—CH=O$$

devaient, selon les analogies les mieux établies, me fournir les trois alcools isopropyliques chlorés.

$$ClCH_2—CH(OH)—CH_3$$
$$Cl_2CH—CH(OH)—CH_3$$
$$Cl_3C—CH(OH)—CH_3.$$

Le dérivé mono-chloré existant déjà, et les aldéhydes mono- et bichlorées

$$ClCH_2—CH=O$$
$$Cl_2CH—CH=O$$

étant des composés d'une préparation laborieuse, alors que le dérivé trichloré ou le chloral $Cl_3C—CH=O$ constitue, au moins à l'état d'hydrate, un produit commercial, c'est par ce dernier que j'ai commencé cette recherche. Il s'est fait malheureusement, comme cela arrive fréquemment, que le manque de temps ne m'a pas permis de réaliser complètement l'œuvre que j'avais en vue, et c'est ainsi que j'ai l'honneur de rendre compte seulement, dans ce travail, de la préparation et des propriétés de l'isopropanol trichloré $CCl_3—CH(OH)—CH_3$.

L'isopropanol trichloré $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$ n'est pas un composé absolument nouveau dans la série des dérivés isopropyliques. Il fut mis au jour par M. Garzarolli—Turnlackh, en 1881 [1]), au cours de ses remarquables travaux concernant l'action des composés organo-zinciques sur le chloral $Cl_3C—CH=O$.

On sait que le zinc-éthyle $(C_2H_5)_2Zn$ agit sur le chloral anhydre à la façon d'un réducteur hydrogénant et le transforme en alcool trichloré $CCl_3—CH_2(OH)$ [2]). L'aldéhyde

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CCIX, p 77 (année 1881).
[2]) Garzarolli—Turnlackh, loc. cit., p. 63.

bichlorée en est, dans une réaction analogue, transformée en alcool bichloré $Cl_2CH—CH_2(OH)$ [1]). Le zinc-méthyle $(H_3C)_2Zn$ se comporte tout autrement, et sa réaction est d'un genre synthétique. Elle donne lieu à l'alcool isopropylique trichloré $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$. Il est probable que cette réaction, outre qu'elle nécessite l'emploi d'un composé dont le maniement aussi délicat qu'est celui du zinc-méthyle, est d'un rendement peu avantageux, car l'auteur n'a eu à sa disposition qu'une fort petite quantité de matière, trop faible, dit-il, pour déterminer avec certitude le point d'ébullition de ce composé. Depuis 1881, quoiqu'il en annonçât l'intention, M. Garzarolli—Turnlackh n'est plus revenu, ou du moins n'a plus rien ajouté à la description très sommaire qu'il avait faite de ce composé.

Les choses en étaient là lorsque j'ai repris l'étude de ce corps, à la fin de l'an dernier.

Préparation de l'isopropanol trichloré.

L'isopropanol trichloré $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$ se produit dans de bonnes conditions et sans difficultés sérieuses par la réaction du chloral anhydre sur l'iodo- ou le bromométhylure de magnésium $H_3C—Mg—X$ au sein de l'éther anhydre. Je crois inutile de revenir sur la préparation bien connue du chloral anhydre et celle du composé méthylo-magnésien. La solution de celui-ci dans l'éther anhydre est renfermée dans un ballon mis en communication avec un appareil à reflux. On y fait arriver, par petites portions successives, la solution du chloral anhydre dans deux ou trois fois son volume d'éther également anhydre.

J'ai employé à l'origine et j'ai continué à employer, vu qu'il est plus facile à manier que le bromure, surtout l'iodure de méthyle $H_3C—I$, éb. 42°. Pour une molécule de cet éther, il faut une molécule de chloral anhydre.

---

[1]) M. Delacre, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XIII (3), p. 235 (année 1887).

La réaction se fait intensément et avec énergie: au commencement, chaque goutte de la solution éthérée du chloral tombant dans la solution du composé méthylo-magnésien fait entendre un sifflement et il se forme tout autour des nuages blancs. En même temps la masse liquide s'échauffe. Il est nécessaire d'agiter et de refroidir l'appareil en le plongeant dans l'eau froide. L'introduction de la solution chlor-aldéhydique étant terminée, on laisse les choses en place pendant quelques heures, puis on chauffe modérément au bain d'eau pendant une heure au plus. Cette partie de l'opération doit être surveillée avec soin; il arrive que des quantités assez notables de corps en présence n'ont pas réagi; celles ci venant à entrer en action à la faveur de l'échauffement, il peut se faire que la réaction devienne trop violente et que la masse liquide entre en une ébullition trop rapide. Un refroidissement énergique est nécessaire pour maintenir l'opération dans un calme relatif Alors que les choses se sont passées régulièrement, une croûte cristalline, blanche, adhère à la paroi interne du ballon. Par l'échauffement, il se développe une coloration rouge de plus en plus foncée.

Alors qu'il est totalement refroidi, le produit renfermé dans le ballon est introduit, par portions successives, dans de l'eau glacée acidulée par de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique.

La réaction se faisant selon l'équation

$$Cl_3C{-}CHO + CH_3{-}Mg.I = Cl_3C{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.O.Mg.I$$

son produit constitue dans le ballon où s'exécute l'opération un corps cristallin. L'eau le décompose comme suit:

$$2\left(Cl_3C{-}CH < \begin{matrix} O.Mg.I \\ CH_3 \end{matrix}\right) + 2\,H_2O = 2\,Cl_3C.CH(OH.CH_3 + Mg(OH)_2 + MgI_2\ ^{1}).$$

---

[1]) On ajoute finalement au chloral le système $H{-}CH_3$

$$CCl_3 - CH = O \qquad CCl_3{-}CH(OH){-}CH_3.$$

Dans d'autres synthèses d'alcools secondaires trichlorés où l'on part

La magnésie se dissout à l'aide de l'acide présent Cette décomposition par l'eau n'est pas sans échauffer notablement la masse; aussi devient-elle, par suite de la mise en liberté d'iode, fort obscure. On la décolore à l'aide d'une solution de sulfite monosodique. La couche éthérée surnageante renferme l'isopropanol trichloré formé; il en reste toutefois une certaine quantité en dissolution dans le liquide aqueux: il vaut la peine de l'en retirer à l'aide de l'éther.

Après expulsion de l'éther par la distillation et décoloration nouvelle du produit brut restant, alors que de l'iode a encore été mis en liberté, il est avantageux de distiller la masse dans un courant de vapeur d'eau. On obtient ainsi un produit d'un plus bel aspect. Le produit liquide ainsi obtenu est purifié par des distillations fractionnées sous pression réduite. Il cristallise aisément par le refroidissement.

Le rendement de l'opération est d'environ 40 % du rendement théorique.

La mise en liberté de l'iode et la formation de produits goudronneux peuvent être rattachées, vraisemblablement, à la décomposition des composés iodés, formés à la suite de la réaction du chloral et de l'isopropanol trichloré lui-même sur le côté — Mg.I du produit immédiat de l'addition du composé organo-magnésien. Quoi qu'il en soit, on voit que le rendement final est inférieur à ce qu'il est dans d'autres opérations de ce genre.

Cela étant, je pouvais espérer de meilleurs résultats et une purification plus facile du produit en employant, au

---

d'aldéhydes comme telles, on ajoute, au contraire, le système chloroformique $H—CCl_3$. C'est le cas dans la formation du phényl-éthanol $C_6H_5—CH(OH)—CCl_3$:

$$C_6H_5 . CH = O + HCCl_3 = C_6H_5—CH(OH)—CCl_3$$ [1]).

C'est un cas d'application intéressant de la belle réaction de Willgerodt, synthèse du triméthyl-carbinol trichloré $(CH_3)_2—C(OH)—CCl_3$ par la fixation de $HCCl_3$ sur l'acétone $(CH_3)_2 . CO$ en présence de KOH.

[1]) J. Jocicz, Chemischer Central-Blatt, 1897, t. I, p. 1018.

lieu de l'iodure, le bromure de méthyle que le commerce fournit à un prix si avantageux. J'ai constaté, en effet, que la réaction s'accomplit aussi dans de bonnes conditions, et même dans de meilleures conditions, avec le bromure de méthyle, mais la grande volatilité de ce produit, qui bout à + 5°, en rend l'emploi difficile à certains égards, et en somme je n'ai pas obtenu, n'ayant pas su non plus éviter la formation des masses goudronneuses, un meilleur rendement final qu'avec l'iodure.

Description et analyse.

L'isopropanol trichloré 1.1.1 constitue un corps solide, cristallin, incolore, d'une odeur camphrée très prononcée, comme, en général, les dérivés fortement chlorés de cette nature, et d'une saveur brûlante.

Il fond à 50° en tube capillaire et bout sans décomposition à 161°8 sous la pression de 774 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Ce corps possède dès la température ordinaire une tension notable de vapeur; aussi, conservé à l'air libre, disparaît-il rapidement. Il est nécessaire de le conserver dans des flacons bouchés. Voici quelques données qui préciseront cette propriété: introduit dans le vide barométrique, la pression étant 763 millimètres et la température extérieure 19°, sa vapeur saturée a déterminé une dépression de 3 millimètres; celle-ci a atteint 18 millimètres à 56° dans la vapeur de l'acétone et 115 millimètres à 100° dans la vapeur d'eau.

La détermination de la densité de la vapeur de ce corps a été faite de diverses façons:

a) Selon la méthode de V. Meyer, à la température d'ébullition de la nitrobenzine 205°.

Poids de la substance	0gr0310
Volume du gaz expulsé.	5cc8
Température.	19°
Pression barométrique	761mm

d'où l'on déduit 5.92, alors que la densité théorique corres pondant à $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$ est 5.65.

b) Selon la méthode cryoscopique dans la benzine.

	Trouvé.	Calculé.
Poids moléculaire . . .	167.9 164.7	163.5 [1])

L'isopropanol trichloré est peu soluble dans l'eau, au sein de laquelle il entre en fusion en constituant une couche huileuse inférieure. Il en est de même dans l'ammoniaque aqueuse. De ce liquide surfondu, il est susceptible de cristalliser, au cours du temps, en cristaux considérables et bien conformés.

Ce corps se dissout aisément dans la plupart des dissolvants ordinaires, les alcools méthylique, éthylique, etc., la glycérine, l'éther, l'acétone, le bisulfure de carbone, les hydrocarbures, tels que la pétroléine, la benzine, etc., le chloroforme, etc. On peut l'obtenir en beaux cristaux par évaporation spontanée lente, à la température de 6° à 10°, de diverses de ces dissolutions, telles que celles de l'éther, du chloroforme, de l'acétone, etc.

J'ai fait moi-même l'étude cristallographique de ce composé, étude qu'a bien voulu faire aussi M. le professeur

---

[1]) Une détermination de la densité de vapeur selon la méthode de Hofmann, dans la vapeur de l'aniline à 185°, a donné un résultat peu satisfaisant.

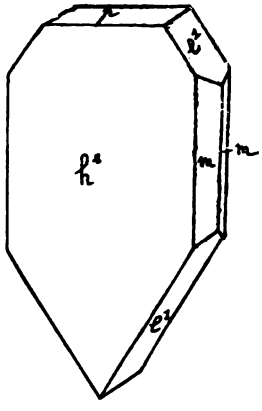
En voici les données:

Substance	0gr0950
Pression barométrique. . .	777mm
Mercure soulevé	600mm
Tension de la vapeur . . .	177mm
Volume de la vapeur . . .	85cc8
Température	185°

ce qui correspond à 6.14, la densité théorique étant 5.95.

La dissociation moléculaire n'était sans doute pas encore complète dans ces conditions.

F. Kaisin. Voici la note qu'il m'a remise sur cet objet; en l'insérant dans mon mémoire, j'aime à lui exprimer mes bien vifs remerciements.



„Ces cristaux appartiennent au „système monoclinique, ils présen- „tent des formes hémimorphiques „(classe somatique de Groth) se „rapprochant beaucoup des formes „du tétrathionate de potassium décrit „par M. Fock [1]).

$h' = (100)$
$m = (110)$
$p = (001)$
$e^1 = (011)$

„Ils présentent un clivage imparfait suivant $g^1 = (010)$.

„Le plan des axes optiques est g^1.

„La face h^1 montre en lumière convergente l'image „d'un axe."

L'isopropanol trichloré $Cl_3C-CH(OH)-CH_3$ possède dans sa molécule un atome de carbone asymétrique, comme l'acide lactique ordinaire et ses dérivés. Je pouvais m'attendre à ce qu'il présentât l'hémiédrie dissymétrique dans ses cristaux et le pouvoir rotatoire dans ses solutions. L'examen que j'ai fait des cristaux n'a révélé aucune différence dans leur configuration, et l'essai des solutions de ce corps soit dans l'eau, soit dans l'éther, à l'aide du polaristrobomètre à franges de Wild, n'a révélé aucun indice de pouvoir rotatoire. Il y a lieu de croire que ce composé, comme en général les composés artificiels, produits de synthèses chimiques, est constitué des deux variétés, droite et gauche. Il n'a pas été en mon pouvoir d'en opérer la séparation ou de détruire l'une des deux variétés.

---

[1]) Fock, in Groth, Physikalische Krystallographie, p. 357, fig 207 (3e édition).

L'analyse de ce composé quant au chlore a donné les résultats suivants:

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Chlore % .	65.61	64.55	65.15

Le chlore a été transformé en chlorure sodique par l'éthylate sodique, en chauffant en vase clos.

Propriétés chimiques et dérivés.

L'isopropanol trichloré 1.1.1 renferme les trois composants $—CH_3$, $—CCl_3$ et $>C—OH$, auxquels peuvent se rattacher les propriétés et les dérivés de ce corps. C'est le le composant alcool $>CH(OH)$ qui a principalement fait l'objet de mon attention et de mes recherches

A. — Dérivés éthérés.

a) Acétate d'isopropyle trichloré. $CCl_3—CH(O.C_2H_3O)—CH_3$. Il résulte de l'action du chlorure d'acétyle sur l'alcool lui-même. On emploie ces deux corps en quantités équimoléculaires.

L'alcool solide se dissout d'abord dans le chlorure acide: le thermomètre marque alors un refroidissement d'au moins 12°.

La réaction commence dès la température ordinaire: on l'active par un léger échauffement. Alors que la cessation du dégagement de gaz acide HCl indique que la réaction est terminée, on peut soumettre le produit liquide au traitement ordinaire, lavage à l'eau tenant en dissolution du carbonate monosodique et dessiccation par $CaCl_2$ ou P_2O_5, etc.; il est plus simple et plus expéditif de distiller directement et immédiatement, la purification de l'éther obtenu étant des plus faciles à cause de l'élévation de son point d'ébullition.

L'acétate d'isopropanol trichloré constitue un beau liquide incolore, d'une forte odeur rappelant celle de l'éther acétique, d'une saveur amère mais non brûlante.

Sa densité à l'état liquide est à 13°, par rapport à l'eau à la même température, 1.353.

Il bout sans décomposition sous la pression de 766 millimètres à 180°—181°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Sa densité de vapeur a été déterminée par la méthode de MEYER, dans la vapeur de la nitrobenzine.

Poids de la substance	0gr1089
Volume d'air expulsé.	13cc3
Pression barométrique	758mm
Température de l'eau.	17o5

Ces données conduisent à 6.9. La densité calculée est 7.12.

Les déterminations cryoscopiques du poids moléculaire dans la benzine ont donné le résultat suivant:

	Trouvé.	Calculé.
Poids moléculaire.	205.2 201.6	205.5

Son indice de réfraction dans l'appareil de PULFRICH a été trouvé égal à 1.46017, ce qui conduit au pouvoir réfringent moléculaire 41.62, alors que le calcul correspond à 41.66.

Ce corps se congèle aisément dans un mélange réfrigérant énergique en cristallisant. Son point de fusion est à 8° au-dessus de 0°.

Il est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans tous les dissolvants ordinaires, alcools, éther, chloroforme, benzine, etc.

Le dosage du chlore, transformé en chlorure par l'action de l'éthylate sodique en solution alcoolique à chaud, a fourni 52.06 %, alors que la théorie correspond à 51.82%.

Étant donnée la formule de structure de ce composé,

$$\begin{matrix} Cl_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH-O.CO-CH_3,$$

on remarquera que sa molécule renferme trois groupements hydrocarbonés, et notamment deux groupements méthyle

H_3C— inégalement placés vis-à-vis de l'oxygène. Cette circonstance donne de l'intérêt à l'action du chlore sur cet éther. Je regrette de n'avoir pas eu le temps de faire cette recherche expérimentale; j'espère être à même d'y revenir dans la suite.

b) Nitrate d'isopropyle trichloré. $Cl_3C—CH(NO_3)—CH_3$. On sait avec quelle facilité se forment les éthers nitriques à l'aide du mélange nitro-sulfurique. Non seulement l'éthérification est aisée, quelles que soient d'ailleurs, dans la plupart des cas, la fonction ou les fonctions autres exercées par le composé examiné, mais en général elle est complète, quel que soit le nombre d'hydroxyles alcooliques. M. Louis Henry a fait ressortir à diverses reprises l'importance de l'acide azotique pour la caractéristique et la détermination de l'extension de la fonction alcool[1]).

L'acide nitro-sulfurique, dont j'ai fait usage, résulte du mélange à volumes égaux des deux acides, nitrique et sulfurique. L'échauffement et la stabilité du complexe formé montrent suffisamment que les deux acides primitifs ont fait plus que se dissoudre mutuellement, et se sont chimiquement associés.

La préparation de ce dérivé nitrique est des plus aisées, car on n'a pas à craindre l'oxydation, le caractère alcool étant singulièrement affaibli dans l'isopropanol trichloré, comme je le ferai voir plus loin. On introduit par portions successives l'alcool dans le mélange nitrosulfurique en excès et l'on agite. L'éther nitrique formé constitue une couche liquide surnageante. Il est bon de renouveler cette manœuvre à diverses reprises et de laisser les choses en

---

[1]) Voir notamment: Recherches sur les dérivés éthérés des alcools et des acides polyatomiques. — § I. Sur les éthers nitriques des glycols. § II. Sur les éthers nitriques des acides-alcools, dans les Annales de chimie et de physique, 4e sér., t. XXVII (1872) et t. XXVIII (1873).

place quelque temps, l'éthérification ne se faisant pas ici avec la rapidité qu'elle met à s'effectuer dans la géneralité des cas.

L'éther nitrique formé a été lavé à l'eau et desséché sur du chlorure de calcium. Il ne peut être question de soumettre à la distillation un corps de cette nature.

Le nitrate d'isopropyle trichloré 1.1.1 constitue un liquide incolore ou faiblement jaunâtre, sans odeur appréciable, ayant pour densité à l'état liquide 1.499 à la température de 13°.

La détermination cryoscopique de son poids moléculaire dans la benzine a conduit aux chiffres 200.6 et 202.5, alors que la formule $Cl_3C—CH(NO_3)—CH_3$ correspond à 208.5.

Son indice de réfraction est 1.47892, d'où l'on déduit comme pouvoir réfringent moléculaire 39.44, alors que la théorie correspond à 38.93.

Chauffé, ce produit se décompose en dégageant des vapeurs nitreuses et chlorhydriques

J'ai trouvé dans ce composé 49.40 % de chlore, alors que la quantité calculée est 51.08. Sans doute que le produit, simplement desséché sur $CaCl_2$, était encore humide. Il eût fallu l'agiter avec quelques flocons de P_2O_5.

c) Je tenais à obtenir le benzoate d'isopropyle trichloré $Cl_3C—CH(O.CO.C_6H_5)—CH_3$. Cet éther devant être un corps solide, il était intéressant d'en connaître le point de fusion. J'ai vainement tenté de le faire par la réaction du chlorure de benzoyle, en présence du carbonate bisodique ou de la soude caustique; même après avoir chauffé au bain-marie, je n'ai obtenu que de l'acide benzoïque. Je rappellerai à cette occasion l'instabilité relative et le dédoublement facile du benzoate d'isopropyle $(H_3C)_2—CH(O.CO.C_6H_5)$ en propylène $CH_2=CH—CH_3$ et acide benzoïque, sous l'action de la chaleur.

d) J'ai vainement tenté aussi d'obtenir les éthers chlorhydrique $CCl_3-CHCl—CH_3$ et bromhydrique CCl_3

—CHBr—CH_3 de l'isopropanol trichloré. Des quantités de matière assez notables ont été dépensées inutilement à ces essais infructueux. Voici quelques détails sur les opérations diverses qui ont été faites dans ce but.

En ce qui concerne l'éther chlorhydrique CCl_3—CHCl—CH_3, il n'y avait rien à attendre de l'action de l'acide chlorhydrique lui-même, après ce que j'avais constaté en ce qui concerne l'acide bromhydrique, action que je rapporterai plus loin. Je me suis adressé aux deux chlorures du phosphore, PCl_3 et PCl_5, et au chlorure de thionyle $SOCl_2$.

Quant au pentachlorure de phosphore, j'ai exécuté cette réaction par deux fois:

a) 15 grammes d'isopropanol trichloré et 20 grammes de PCl_5.

b) 20 grammes de composé alcoolique et 25 grammes de PCl_5.

La réaction s'établit déjà à froid, il se dégage du gaz acide HCl, qui fait mousser la masse. On chauffe légèrement. La masse est traitée par l'eau; on en entraîne par un courant de vapeur le dérivé chlorhydrique CCl_3—CHCl —CH_3 qui a pu se former. La quantité en est très faible; après dessiccation, cette petite portion de liquide a bouilli sans point fixe de 100° à 200°. La plus grande partie de la masse reste dans le ballon sous forme d'une masse jaunâtre, très épaisse, qui ne cristallise ni par le refroidissement ni par la dessiccation sur H_2SO_4. Ce sont sans doute des phosphate et chloro-phosphates résultant de la réaction de $OPCl_3$ sur le propanol trichloré.

J'ai alors essayé l'action du trichlorure de phosphore, et j'ai soumis à un léger échauffement un mélange de 2 molécules de PCl_3 avec 3 molécules de l'alcool trichloré, proportion que l'on emploie habituellement dans le but de faire, par cette voie, des éthers chlorhydriques. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et de la distillation du produit brut de la réaction, j'ai retiré un liquide

passant vers 110° et un autre vers 225°—230°. Je n'ai pas eu assez de substance pour continuer jusqu'au bout l'examen des produits de cette réaction.

Plus tard, j'ai encore fait agir le PCl_5 sur l'acétate d'isopropyle trichloré, à molécules égales

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH(O.CO.CH_3) + Cl_2PCl_3 = \begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CHCl + CH_3—COCl + OPCl_3$$

A côté d'une portion bouillant vers 100°—120° et renfermant du $POCl_3$, j'ai retiré beaucoup d'acétate non altéré.

J'ai eu recours en fin de compte au chlorure de thionyle $SOCl_2$. On sait que ce corps a été employé avantageusement pour obtenir certains éthers chlorhydriques (méthode de H. Mayer). 16 grammes d'isopropanol trichloré ont été mis en réaction avec 13 grammes de chlorure de thionyle $SOCl_2$, dans un ballon d'environ 100 centimètres cubes, muni d'un réfrigérant ascendant. Un léger échauffement détermine la réaction; il se dégage abondamment des gaz acides HCl et SO_2. Le dégagement de ceux-ci ayant cessé, le liquide a été distillé sous pression réduite et redistillé ultérieurement sous la pression ordinaire. De 100° à 160°, il passe peu de chose: la presque totalité a passé de 200° à 230°; ce produit ne pouvait pas être l'éther cherché, car celui-ci doit bouillir plus bas que l'alcool lui-même. Ce liquide fume à l'air et réagit vivement avec l'eau en dégageant les gaz HCl et SO_2; de cette masse, il se dépose après quelque temps des cristaux de l'alcool isopropylique trichloré primitif. Je présume que ce composé représente une sorte d'éther chlorosulfureux de l'isopropanol,

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CH—OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + ClSOCl = HCl + H.\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ C—O(SOCl) \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CH—O.SOCl \\ | \\ CH_3 \end{array} + HOH = \begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + HO.SO.Cl$$

c'est-à-dire

$$HCl + SO_2.$$

L'aptitude à l'éthérification de HBr étant notablement plus grande que celle de HCl, j'avais espéré obtenir l'éther bromhydrique $CCl_3—CHBr—CH_3$ par la réaction de l'acide HBr gazeux sur l'isopropanol trichloré. 10 grammes de celui-ci ont été consacrés à cet objet: on y a fait arriver de l'acide HBr gazeux. Aucune réaction ne s'établit à froid. Alors l'alcool a été fondu et maintenu comme tel au bain-marie; très peu de HBr gazeux s'y dissout. Le passage du gaz a duré pendant trois quarts d'heure, sans que deux couches apparussent. L'alcool ainsi saturé de HBr a été enfermé dans un tube scellé et chauffé au bain d'eau pendant dix-sept heures, sans que le gaz HBr ait disparu.

Je reviendrai plus loin sur les conséquences à tirer de cette inertie d'un agent aussi puissant que HBr.

B. — Déshydratation.

L'isopropanol trichloré étant $CCl_3—CH(OH)—CH_3$, sa déshydratation ne peut s'opérer qu'en un sens pour fournir l'isopropylène trichloré $CCl_3—CH = CH_2$. Sous ce rapport, mes prévisions ont été entièrement justifiées. Cette déshydratation s'accomplit très nettement sous l'action de l'anhydride phosphorique P_2O_5.

L'alcool est mélangé avec un léger excès d'anhydride et chauffé dans un petit ballon au bain d'air ou au bain d'huile. La masse mousse passablement et il se dégage quelque peu de gaz HCl. En distillant sous pression raréfiée, on facilite l'évacuation du produit: celui ci passe absolument clair dès l'origine. Une seule rectification suffit pour l'obtenir à l'état de pureté.

On a trouvé dans ce produit 73.36 % de chlore, alors que la formule $Cl_3C-CH=CH_2$ en demande 73.21 %.

Le propylène trichloré ainsi obtenu constitue un liquide limpide, mobile, incolore, d'une forte odeur aldéhydique. Sa densité à 13° est 1.359. Il se congèle sans difficulté, en cristallisant, dans un mélange de neige carbonique et d'éther. Il fond à —30°.

Sous la pression de 757 millimètres il bout à 114°—115°, mais il se volatilise très rapidement, même à la température ordinaire.

Sa densité de vapeur a été déterminée par la méthode de V. Meyer, dans la vapeur d'aniline

Substance	0gr0138
Volume du gaz expulsé	13cc9
Pression barométrique	759mm
Température de l'eau.	13°

d'où l'on déduit 4.96. La densité calculée est 5.05.

Son indice de réfraction déterminé dans l'appareil de Pülfrich a été trouvé égal à 1.47903, d'où l'on déduit, pour le pouvoir réfringent moléculaire, 30.14, alors que la théorie correspond à 30.35.

Ce corps complète la série de chloruration du propylène dans le composant $-CH_3$.

$H_2C=CH-CH_3$	Eb. — 50°2	
		+ 96°
$H_2C=CH-CH_2Cl$	— + 46°	
		38°
$H_2C=CH-CHCl_2$	— + 84°	
		31°
$H_2C=CH-CCl_3$	— + 115°	

Il correspond au chlorure d'acryle $H_2C=CH-COCl$, de la même manière que le méthyl-chloroforme correspond au chlorure d'acétyle CH_3-COCl.

$H_3C-COCl$	Eb. 51°	
		+ 24°
H_3C-CCl_3	— 75°	
$H_2C=CH-COCl$	Eb. 76°	
		+ 39°
$H_2C=CH-CCl_3$	— 115°	

En sa qualité de composé non saturé, le propylène trichloré 1.1.1 jouit du pouvoir additionnel, notamment vis à vis des corps halogènes.

1°. Addition du chlore. — Dans les conditions ordinaires, c'est-à dire à froid et à la lumière diffuse, le chlore gazeux s'ajoute vivement au propylène trichloré, en le transformant en un composé solide et cristallin.

L'action du pentachlorure d'antimoine $SbCl_5$, qui renferme deux atomes de chlore d'une grande activité, ne m'a pas donné de résultats satisfaisants; il était d'ailleurs inutile de s'y arrêter, celle du chlore libre étant fort nette et beaucoup plus aisée.

Il résulte de là du propane pentachloré $C_3H_3Cl_5$, 1.1.1.2.3, auquel son origine et son mode de formation permettent d'assigner la formule suivante: $Cl_3C—CHCl—CH_2Cl$.

J'y ai trouvé 81.89 % de chlore, alors que la formule en demande 81.88.

Cristallisé de l'alcool chaud, par refroidissement, ce corps se présente sous forme de belles aiguilles incolores, d'une odeur camphrée.

Il fond en tube capillaire, sans manifester de traces de décomposition, à 179°—180°.

Son poids moléculaire, déterminé par la méthode cryoscopique dans la benzine, a été trouvé égal à 217.6 et 221.6. La formule $C_3H_3Cl_5$ correspond à 216.5

2°. Addition du brome. — Le brome, comme tel, s'ajoute vivement aussi, au propylène trichloré, à molécules égales. Il résulte de là le propane trichloro-bibromé.

On a trouvé dans ce produit 86.93 % de Cl et Br, tout ensemble, alors que la formule $C_3H_3Cl_3Br_2$ correspond à 87.24.

Analogue à son congénère, il a sans nul doute une structure exprimée par la formule $Cl_3C—CHBr—CH_2Br$.

Cristallisé de l'alcool chaud, il constitue aussi un corps solide, cristallin, d'une agréable odeur camphrée. A l'état brut, et avant d'avoir été cristallisé dans l'alcool, ce corps est fort désagréable à manier à cause de son action irritante sur les muqueuses du nez et des yeux.

Il fond à 210°, en paraissant subir déjà une légère décomposition.

Son poids moléculaire, déterminé cryoscopiquement dans la benzine, a été trouvé égal à 314.8 et 308.8 alors que la théorie lui assigne 305.5

C. — Oxydation.

En sa qualité d'alcool secondaire renfermant le com posant $>CH(OH)$ l'isopropanol trichloré devait pouvoir être transformé, par oxydation, en acétone trichlorée et ultérieurement dans les produits de la désagrégation carbonée de celle-ci. Je n'ai réussi qu'en partie à réaliser ces transformations: il ne m'a pas été possible d'obtenir l'acétone trichlorée 1.1.1, $Cl_3C—CO—CH_3$. De même que celle des hydracides halogénés, l'action des agents oxydants montre bien la différence considérable qui existe entre l'alcool isopropylique $H_3C—CH(OH)—CH_3$ et son dérivé trichloré 1.1.1, $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$.

J'ai utilisé les deux agents oxydants classiques, le mélange chromique et l'acide azotique.

1°. Mélange chromique. — L'attaque est fort difficile, tant à chaud qu'à froid, et la quantité d'acide formé insignifiante. Voici le détail d'une opération que j'ai réalisée:

10 grammes d'isopropanol trichloré ont été mélangés avec la solution dans l'eau de 8 grammes d'acide H_2SO_4 et de 6 grammes de $K_2Cr_2O_7$.

Le mélange abandonné à la température ordinaire ne s'était pas encore modifié extérieurement après trente-six heures. Après avoir été chauffé pendant seize heures au bain d'eau vers 80°, il avait encore à peu près sa couleur

primitive. Je l'ai alors fait bouillir pendant six heure environ dans un appareil à reflux. Il a pris alors une couleur verte. Le liquide recueilli par la distillation ne renfermait qu'une quantité d'acide organique insignifiante.

2°. Acide azotique. — J'ai d'abord fait un essai avec le mélange des acides nitriques, concentré et ordinaire. A 10 grammes d'isopropanol trichloré ont été ajoutés 15 grammes d'acide azotique de cette sorte (5 de HNO_3 fumant et 10 d'acide commercial). A froid, aucune réaction ne se déclare. L'isopropanol trichloré, spontanément fondu, constitue au fond du liquide une couche insoluble. Après avoir chauffé pendant une journée au bain d'eau, vers 70°, et agité fréquemment, et même après avoir chauffé pendant trois à quatre heures à 100°, les choses sont restées dans le même état, du moins sans grand changement appréciable. La couche liquide inférieure était de l'alcool chloré non modifié: la supérieure, malgré son odeur piquante de chloropicrine, ne renfermait qu'une insignifiante quantité d'acide organique.

J'ai alors répété l'expérience avec de l'acide nitrique fumant. L'isopropanol trichloré s'y dissout. Le liquide a été chauffé jusqu'à une faible ébullition pendant cinq heures dans une cornue dont le col était dirigé vers le haut. Des vapeurs nitreuses se sont abondamment dégagées. Après leur cessation, et le liquide étant refroidi, j'ai saturé celui-ci par du carbonate potassique. Du résidu salin produit de l'évaporation de cette solution, l'alcool extrait un sel qui a cristallisé sous forme de longues aiguilles soyeuses, non déliquescentes, et qui, brûlées sur la lame de platine, laissent un résidu de chlorure potassique, précipitant la solution argentique. Ce sel est du trichloro-acétate de potassium, comme son analyse l'a démontré: $0^{gr}2035$ de ce sel après dessiccation ont fourni, par H_2SO_4, $0^{gr}089$ de sulfate bi-potassique K_2SO_4. Ce qui correspond à 43.73 % de sulfate potassique, alors que la formule $Cl_3C—CO(OK)$

en demande 43.17. L'acétate potassique correspond à 88.77 % de sulfate K_2SO_4.

Il résulte de là que l'oxydation s'est portée sur le composant $-CH_3$ pour le faire disparaître.

Des faits qui viennent d'être relatés, il y a une conclusion générale à tirer, c'est l'influence profonde exercée par le composant CCl_3 sur le composant voisin „alcool secondaire" $H.\overset{|}{\underset{|}{C}}—OH$. Cette influence consiste en un double fait:

1°. Affaiblissement dans l'intensité du caractère alcool. L'alcool isopropylique $H_3C—CH(OH)—CH_3$ s'éthérifie aisément par les acides HCl et HBr; il en est tout autrement de son dérivé trichloré $CCl_3—CH(OH)—CH_3$, comme je l'ai fait voir.

Il en est de même de l'action de l'acide azotique; l'azotate d'isopropyle trichloré $Cl_3C—CH(NO_3)—CH_3$ est bien loin de se former avec la même facilité, tant au point de vue de la rapidité que de l'énergie de la réaction, que l'azotate d'isopropyle lui-même.

Voici une indication numérique, — que je dois à l'obligeance de M. le professeur Paul Henry, — qui précise cet affaiblissement du caractère alcool dans l'isopropanol trichloré:

Des quantités équimoléculaires d'alcool trichloré et d'acide acétique $C_2H_4O_2$ ont été chauffées, en tubes scellés, à la température de 175°; après une heure, on a constaté, d'après la perte du titre de l'acide acétique, que 1.53 % des corps réagissants étaient éthérifiés. Cette proportion atteint 27.54 % pour l'alcool isopropylique dans les mêmes conditions.

Cette dépression de l'intensité du caractère alcool dans l'isopropanol trichloré me paraît, eu égard aux faits constatés avec les hydracides halogénés, assez notable pour me faire admettre que le composant $>CH(OH)$ se com-

porte à la façon d'une sorte d'acide. L'étude de l'action des bases hydroxylées sur ce composé serait, ce me semble, de nature à nous renseigner sur ce point.

2°. Diminution dans l'aptitude réactionnelle de H du composant $>CH(OH)$.

L'hydrogène du composant alcool, fixé sur ce carbone, est éminemment oxydable dans l'alcool isopropylique, qui passe aisément à l'acétone $CH_3—CO—CH_3$, celle-ci passant elle-même par le progrès de l'oxydation à des dérivés bi-carbonés.

On a vu précédemment quelle force de résistance oppose l'isopropanol trichloré à l'action du mélange chromique et de l'acide azotique.

J'avais espéré trouver dans l'action des alcalis caustiques sur cet alcool chloré, un agent fort net de désagrégation du noyau tricarboné. Il me semblait qu'il aurait dû se produire une rupture de ce noyau entre CCl_3 et $CH—OH$ pour produire du chloroforme et de l'acétate potassique.

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_3 \end{array} + HOK = HCCl_3 + \begin{array}{l} CH < \begin{array}{l} OH \\ OK \end{array} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} HC < \begin{array}{l} OH \\ OK \end{array} \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CO . OK \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} H \\ H \end{array} >$$

L'action de la potasse caustique solide ou en solution concentrée dans l'eau est effectivement très énergique sur l'isopropanol trichloré, et il se dégage un gaz qui a, ce me semble, toutes les propriétés de l'hydrogène. Mais le manque de substance ne m'a pas permis d'examiner à fond les produits de cette opération.

L'isopropanol trichloré constitue une sorte de chlorure de

l'acide lactique ordinaire, au même titre que le chloroforme $H—CCl_3$ en est un de l'acide formique

$$H.CCl_3 \qquad HC\begin{cases}O\\OH\end{cases}$$

et le méthyl-chloroforme de l'acide acétique

$$H_3C—CCl_3 \qquad H_3C—C\begin{cases}O\\OH\end{cases}$$

$$H_3C—CH(OH)—CCl_3 \qquad H_3C—CH(OH)—C\begin{cases}O\\OH\end{cases}$$

Il est probable que dans des conditions convenables, sous l'action des alcalis libres, l'isopropanol trichloré se transformera en acide lactique ordinaire de la même manière que le nitrile correspondant $CH_3—CH(OH)—CN$ sous l'action des acides aqueux. Sous l'action des alcalis, ce nitrile lactique revient, comme l'on sait, à ses générateurs. C'est cette même action désagrégeante des alcalis que j'avais surtout en vue dans les essais que j'ai faits avec l'isopropanol trichloré, dans le but d'en obtenir du chloroforme.

APPENDICE.

Dérivés oxy-alkylés du propylène bichloré.

$$Cl_2C = C—(O.C_nH_{2n+1})—CH_3.$$

Je m'étais proposé de compléter la série des dérivés de l'isopropanol trichloré, série qui est malheureusement restée moins longue que je ne l'avais espéré, par quelques-uns de ses éthers simples. Ne croyant pas possible de les obtenir en partant de l'alcool lui-même, j'avais cru y arriver en utilisant la réaction synthétique qui permet de passer des dérivés aldéhydiques à des éthers simples d'alcools secondaires.

On sait, en effet, que le système aldéhydique $HC\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases}$

par exemple, fournit avec les composés organo-zinciques un éther simple secondaire du genre $\begin{array}{c} HC—O.C_2H_5 \\ | \\ C_nH_{2n+1}. \end{array}$

On sait de plus, à la suite des travaux de M. Lieben [1]), que l'éther bichloré $\begin{array}{c} HC < \begin{array}{l} Cl \\ OC_2H_5 \end{array} \\ | \\ H_2CCl \end{array}$ subit d'abord de préférence l'action d'un composé organo-zincique dans le chlore du composant aldéhydique $\begin{array}{c} HC < \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ Cl. \end{array} \\ | \end{array}$

Cela étant, j'étais autorisé à penser que les éthers tétrachlorés du genre

$$Cl_3C—CH < \begin{array}{l} OC_nH_{2n+1} \\ Cl \end{array}$$

se rapportant au chloral, me fourniraient, par voie synthétique, à l'aide des composés méthylo-métalliques $(H_3C)_n.X_n$, les éthers cherchés $CCl_3—\begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}—O.C_nH_{2n+1}$ de l'isopropanol trichloré.

A l'époque où nous sommes, il n'y avait plus à songer au zinc-méthyle $Zn\ (CH_3)_2$ dont l'emploi est si incommode; les composés méthylo-magnésiens CH_3—Mg-X (Br ou I) le remplacent avantageusement sous tous les rapports.

Quant à ces éthers tétra-chlorés $Cl_3C—CH < \begin{array}{l} OC_nH_{2n+2} \\ Cl \end{array}$ qui se rattachent au chloral, on les obtient aisément par la méthode de M. Louis Henry [2]), réaction du pentachlorure de phosphore sur les alcoolates du chloral $CCl_3—CH < \begin{array}{l} OC_nH_{2n+1}. \\ OH \end{array}$

---

[1]) Liebig's Annalen, etc., t. CLXVI, p. 220, année 1868.

[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. IV, pp. 101 et 435, année 1871.

J'ai mis en réaction les trois éthers tétra-chlorés suivants:

$Cl_3C—CH<^{OCH_3}_{Cl}$ Eb. 176°—177° sous la pression ordinaire.

$Cl_3C—CH<^{OC_2H_5}_{Cl}$ Eb. 184°—185° sous la pression ordinaire.

$Cl_3C—CH<^{OC_3H_7}_{Cl}$ [1] Eb. 199°—200° sous la pression ordinaire.

Tous ces composés en solution éthérée réagissent en effet très facilement avec le composé magnésien de l'iodure de méthyle, en solution éthérée aussi, et, comme il fallait le prévoir, la réaction se porte exclusivement sur le composant aldéhydique $—HC<^{Cl}_{OC_nH_{2n+1}}$, comme dans le cas du chloral lui-même. Mais la réaction est beaucoup moins énergique, la solution magnésienne peut être ajoutée en plus grande quantité à la fois et plus rapidement, et au lieu de refroidir, il est nécessaire, alors que toutes les masses des corps réagissants sont en présence, de chauffer au bain d'eau pendant quelque temps.

L'opération se termine comme d'ordinaire et comme je l'ai indiqué pour obtenir l'alcool isopropylique trichloré. Le produit formé, desséché par quelques flocons d'anhydride phosphorique, s'obtient aisément à l'état de pureté à la suite de quelques rectifications.

Les éthers ainsi obtenus sont des liquides distillables. J'étais autorisé à croire qu'ils correspondaient, eu égard à leur mode de formation, à la formule générale

$$Cl_3C—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}(O.C_nH_{2n+1})$$

Conformément à l'analogie, ils devaient avoir un point d'ébullition supérieur d'une dizaine de degrés environ à celui des composés correspondants de l'alcool éthylique trichloré $CCl_3—CH_2(OH)$.

---

[1]) $O—CH_2—CH_2—CH^3$.

$CCl_3—CH_2(OH)$	Eb. 151°
$CCl_3—CH(OH)—CH_3$	— 161°8
$CCl_3—CH_2.(O.CO.CH_3)$	— 170°
$CCl_3—CH.(O.CO.CH_3)—CH_3$	— 180°—181°

Malheureusement, les dérivés éthérés $—CH_2(O.C_nH_{2n+1})$ de l'alcool éthylique trichloré ne sont pas connus.

Je n'ai pas tardé à constater que ma supposition quant à l'individualité de ces trois corps ne correspondait pas à la réalité. Leur analyse, leur densité de vapeur, leur pouvoir réfringent moléculaire, en désaccord avec les données théoriques correspondant à la formule supposée $CCl_3—CH(O.C_nH_{2n+1})—CH_3$, s'accordaient parfaitement avec la formule de corps de cette sorte, moins une molécule d'acide chlorhydrique. A ce titre, je devais les regarder comme des composés non saturés, doués par conséquent du pouvoir additionnel. C'est, en effet, ce que l'expérience a constaté en ce qui concerne le brome. Ainsi que le montre le dérivé propylique, que j'ai spécialement examiné sous ce rapport, cette addition se fait avec une grande énergie.

Ces corps répondant à la formule $Cl_3C—HC—O.C_nH_{2n+1}—CH_3$ moins une molécule d'acide chlorhydrique, on doit se demander aux dépens de quel composant hydrogéné s'est formée cette molécule d'acide HCl. Sous ce rapport, deux formules de constitution sont possibles, à savoir:

a)
$$\begin{array}{l} Cl_2C \\ \quad\| \\ \quad C—C.C_nH_{2n+1} \\ \quad| \\ \quad CH_3 \end{array}$$

qui rattache ces corps au propylène bi-chloré,

b)
$$\begin{array}{l} Cl_2C \\ \quad| \\ H_2C \end{array}\Big\rangle CH—O.C_nH_{2n+1},$$

qui les rattache au triméthylène bi-chloré.

Ce que l'on sait du mode de formation ordinaire des composés propyléniques à l'aide des composés propyliques et surtout l'intensité du pouvoir additionnel de ces composés éloigne cette seconde manière de voir. Je regarde donc ces composés comme se rattachant au propylène bichloré $Cl_2C = CH—CH_3$, dont ils sont les dérivés oxyalkylés $= C(O.C_nH_{2n+1})—$.

A quel moment de leur préparation s'est opéré ce départ de la molécule d'acide HCl aux dépens du composé synthétique originel $Cl_3C—CH(O.C_nH_{2n+1})—CH_3$? Quoique j'aie constaté, lors des rectifications destinées à en assurer la pureté, un certain dégagement de gaz acide HCl, je ne me crois pas autorisé à rattacher la formation de celui-ci à l'action de la chaleur, déterminant une décomposition de cette sorte. Je remarque en effet que l'acétate de l'isopropanol trichloré $Cl_3C—CH(O.C_2H_3O)—CH_3$ se volatilise, sans décomposition, à 180°—181°; or le dérive oxyéthylique correspondant $Cl_3C—CH(O.C_2H_5)—CH_3$ doit être notablement plus volatil [1]) et certainement aussi plus stable.

La formation de ce dérivé propylénique et le départ de HCl sont donc antérieurs à la distillation; peut-être faut-il les rattacher à la réaction du composant $—CCl_3$ sur l'iodure de magnésium formé, déterminant finalement l'élimination d'une molécule de HI. Quoiqu'il en soit, des études nouvelles sont nécessaires pour résoudre le problème.

Voici la description sommaire de ces trois dérivés du propylène bi-chloré:

a) Méthyl-oxy-propylène bi-chloré. $Cl_2C = C(O.CH_3)—CH_3$.

On y a trouvé 50.42 % de chlore; la formule en demande

---

[1]) Voici les différences pour les composés isopropyliques proprement dits:

$CH_3—CH(O.C_2H_5)—CH_3$	Eb. 54°
$CH_3—CH(O.C_2H_3O)—CH_3$	Eb. 91°

50.36. Le dérivé correspondant de l'isopropanol trichloré $Cl_3C—CH(O.CH_3)—CH_3$ en renferme 60.01 %.

Liquide incolore, d'une odeur éthérée, piquante, d'une saveur brûlante. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité à 20° est égale à 1.239. Il se congèle dans un mélange réfrigérant de neige carbonique et d'éther en une masse cristalline fondant à —71° ou —72°.

Il bout sans décomposition à 126°—127°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur, sous la pression de 750 millimètres.

Sa densité de vapeur déterminée dans la vapeur d'aniline a été trouvée égale à

4·34 (méthode de V. Meyer)
4.32 (méthode de Hofmann).

La densité calculée est 4.87 [1]).

Son indice de réfraction a été trouvé égal à 1.4690; d'où l'on déduit pour le pouvoir réfringent moléculaire 31.67, alors que la théorie correspond à 31.69.

Pouvoir additionnel vis-à-vis du brome intense.

b) Ethyl-oxy-propylène bi-chloré. $Cl_2C = C(O.C_2H_5)—CH_5$.

Analogue au précédent par son aspect et ses propriétés extérieures. Densité à 20° égale à 1.179. Congélable en une masse cristalline fondant à —80°—85°.

Bouillant sans décomposition, sous la pression de 763 millimètres, à 144°—146°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Densité de vapeur, selon la méthode de Meyer, dans la vapeur d'aniline, trouvée, 4.71; la densité calculée est 5.35. Celle du composé saturé $CCl_3—CH(O.C_2H_5)—CH_3$ est 6.66.

Indice de réfraction égal à 1.46434, d'où pouvoir réfringent moléculaire 36.18; le calcul correspond à 36.29.

Pouvoir additionnel intense.

---

[1]) La densité de vapeur du dérivé saturé $CCl_3—CH(O.CH_3)—CH_3$ devait être 6.16.

On a trouvé dans ce corps 45.48 % de chlore, alors que la formule en demande 45.81. Au dérivé saturé correspondent 58.67 % de cet élément.

c) Propyl-oxy-propylène bi-chloré. $Cl_2C = C(O.C_3H_7$ [1]$)—CH_3$.

Comme les précédents extérieurement. Odeur d'anis.

Congélable en une masse cristalline fondant vers —90°. Densité à 20° égale à 1.134.

Distillable sans décomposition. Point d'ébullition à 163° —164°, pression de 764 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Densité de vapeur, selon la méthode de Meyer, dans la vapeur d'aniline, trouvée 5.35. La formule correspond à 5.83. Le dérivé saturé $CCl_3—CH(O.C_3H_7)CH_3$ doit avoir pour densité de vapeur 7.10.

Indice de réfraction 1 15939, d'où pour le pouvoir réfringent moléculaire 40.75; calculé 40.89.

Pouvoir additionnel intense vis-à-vis du brome. Chaque goutte de cet élément qui tombe dans le composé bi chloré s'y décolore instantanément et produit un sifflement, l'échauffement est intense et il faut refroidir; la saturation ne survient que par l'addition d'une molécule entière Br_2 de brome. Absence de dégagement de HBr.

On a trouvé dans ce corps 41.96 % de chlore; la théorie en demande 42.04. Le dérivé trichloré correspondant doit renfermer 51.81 % de cet élément.

NOTE. — Le méthylate et l'alcoolate de chloral $CCl_3—CH(OH)\ (O.CH_3)$, $CCl_3—CH(OH)\ (O.C_2H_5)$ sont déjà connus. Ce sont des corps solides. Quant au propylate $CCl_3—CH(OH)O.C_3H_7$, je ne l'ai trouvé signalé nulle part. C'est un liquide à la température ordinaire. L'éther tétrachloré qu'il forme avec PCl_5, $CCl_3—CH < {Cl \atop O.C_3H_7}$

---

[1]) Normal et primaire.

n'est pas non plus signalé dans les traités de chimie les plus récents. Il bout sous la pression de 764 millimètres à 199°—200°. Les dérivés correspondants, méthylique et éthylique $CCl_3-CH<^{Cl}_{O.CH_3}$ et $CCl_3-CH<^{Cl}_{O.C_2H_5}$, sont déjà décrits.

Un dérivé bi-chloré de l'éthylène, auquel on assigne pour formule $Cl_2C=CH(O.CH_3)$, produit de l'action de $CCl_2=CHCl$ sur le méthylate de sodium, a été décrit comme un liquide bouillant à 109°—110° [1]).

De plus, on a décrit le dérivé éthylique correspondant, $CCl_2=CH(O.C_2H_5)$, comme un liquide bouillant à 144°—146°, produit de la décomposition par la chaleur de $CHCl_2-CH<^{Cl}_{O.C_2H_5}$ [2]).

S'il en est ainsi, la méthylation détermine un résultat bien différent dans ces deux composés.

$Cl_2C=CH(O.CH_3)$	Eb. 110°
$Cl_2C=C(O.CH_3)-CH_3$	— 127°
$Cl_2C=CH(O.C_2H_5)$	— 145°—146°
$Cl_2C=C(O.C_2H_5)-CH_3$	— 144°—146°.

C'est au commencement de cette année que, après des recherches laborieuses sur le glycol isobutylénique, qui m'avaient pris beaucoup de temps, je commençai, à l'invitation de M. le professeur Louis Henry, à m'occuper de l'isopropanol trichloré. Afin de m'assurer la possibilité de continuer mes recherches sans crainte d'être devancé, M. L. Henry jugea prudent d'insérer une courte notice préliminaire sur ce composé dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences de France. Elle figure dans le numéro consacré à la séance du 25 janvier 1904.

---

[1]) Voir Beilstein, t. I, p. 301.

[2]) G. Oddo et E. Mameli, Gazette chimique italienne, t. XXXIII, p. 380, année 1903.

Je m'occupai également à cette époque de l'action du composé magnésien de l'iodure et du bromure d'éthyle sur le chloral anhydre dans l'éther. Mais je renonçai plus tard à poursuivre mes recherches sur cet objet, après avoir lu dans la Chemiker Zeitung, n°. 40, page 482 (18 mai 1904), le résumé d'un travail présenté sur cette même question, le 14 avril 1904, à l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg.

Mes recherches concernant l'isopropanol trichloré étaient fort avancées ou, pour mieux dire presque finies, lorsque dans le numéro du 15 juin 1904, page 1586, tome I de la Chemisches Central-Blatt, je lus que la „Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer et Co." avait obtenu, le 20 mai de cette année, du Gouvernement allemand, un brevet pour la fabrication de cet alcool trichloré par la réaction des composés magnésiens halo-méthyliques sur le chloral. Ce brevet est indiqué, ce me semble, comme ayant été demandé le 19 février 1903. J'ajouterai encore, pour compléter ces indications rétrospectives concernant la mise au jour de mon alcool trichloré, que dans le numéro du 14 octobre 1903 de la Chemisches Central-Blatt, page 899, l'alcool isopropylique trichloré — sans aucune indication de mode de préparation — est signalé, sous le nom d'Isopral, par le Dr. Impens un agent narcotique plus actif et moins toxique que l'hydrate de chloral [1]).

C'est sous ce nom que l'isopropanol trichloré figure aujourd'hui dans les catalogues des médicaments nouveaux. Il a fait l'objet des études de divers médecins allemands après le Dr. Impens, d'Elberfeld, à savoir de MM. les Drs. Josef Mendl, Ransohoff, Emil Raimann, M. Urstein, qui en trouvent l'emploi fort avantageux.

---

[1]) Voici le texte original: „Isopral, nennt Impens den Trichlorisopropylalkohol, Prismen, F. 49°, der als Schlafmittel Anwendung finden soll und mindestens zweimal so wirksam und dabei weniger giftig ist, als das Chloralhydrat".

Je ne crois pas pouvoir m'occuper ici de cet objet. est probable que l'isopral est destiné à fournir une belle carrière et à rendre de grands services à la façon du chloral. Aujourd'hui, l'isopropanol trichloré est fabriqué, industriellement dans la fabrique d'Elberfeld placée sous la direction savante de M. le Dr. Prof. C. Duisberg et de M. le Dr. Fr. Fischer. Je regrette de n'avoir connu cette circonstance que lorsque j'étais déjà à la fin de mes recherches: après avoir trouvé un mode de préparation facile de ce composé, je me serais dispensé de le faire moi-même à diverses reprises et j'aurais eu ainsi plus de temps à consacrer à son étude chimique.

Mes recherches ont été faites dans le laboratoire de chimie générale de l'Université catholique de Louvain, placé sous la direction de MM. les Profs. Louis Henry et Paul Henry. C'est assez dire tout ce que je dois à la bienveillante intervention de ces savants maîtres dans mon travail. J'aime à leur en exprimer ici toute ma reconnaissance.

Sur la limite de visibilité de la fluorescence et sur la limite supérieure du poids absolu des atomes,

PAR *M.* W. SPRING.

La question du poids absolu des atomes et, plus généralement, celle des dimensions des molécules, ont fait fréquemment l'objet de recherches tant théoriques que pratiques.

CLAUSIUS, MAXWELL et WILLIAM THOMSON se sont basés, dans leurs calculs, principalement sur la théorie cinétique des gaz. On sait qu'ils sont arrivés à des nombres qui étonnent par leur petitesse: ainsi, pour ne citer qu'un cas, les dimensions des molécules d'air ont été trouvées si petites qu'un centimètre cube pourrait en renfermer, dans les conditions normales de température et de pression, environ 1.3 trillons, ou 1.3×10^{18}. DE HEEN [1]) est arrivé à un résultat du même ordre par l'étude des phénomènes capillaires.

On connaît aussi les conclusions qui ont été tirées de l'extrême divisibilité de la matière quant à la limite supérieure du poids absolu des atomes. KIRCHHOFF et BUNSEN ont constaté, il y a déjà longtemps, que l'analyse spectrale révèle encore la trois millionième partie d'un milligramme de sel marin. D'après BERTHELOT, l'odorat percevrait encore la présence d'un cent milliardième d'un gramme d'iodo-

---

[1]) Société scientifique de Bruxelles; 1880.

forme et un cent mille milliardième de musc. Cette divisibilité extraordinaire de la matière témoigne nécessairement de la petitesse des molécules. J. ANNAHEIM [1]) s'est même basé sur cette divisibilité pour calculer une limite supérieure du poids de l'atome d'hydrogène. Reprenant une observation déjà faite par A. W. HOFMANN sur la puissance de coloration de la fuchsine, il prépara une solution qui renfermait seulement 0.000.007 gr. de ce corps par centimètre cube. Cette solution est encore assez colorée pour que l'on reconnaisse avec certitude sa couleur en examinant une seule goutte (35 gouttes par c.c.), surtout si l'on agit par comparaison avec des gouttes d'eau pure. Il en résulte que l'oeil constate encore la présence de 0.000.000.02 gr. de fuchsine. Si l'on admet au moins la présence d'une seule molécule de fuchsine dans une goutte de liquide, on reconnaîtra que le poids absolu de l'atome d'hydrogène ne peut dépasser le quotient du poids des deux cent millionièmes de gramme de fuchsine par le poids moléculaire de la fuchsine. Or, $C_{20}H_{19}N_3 . HCl = 337.5$, donc:

$$\frac{0.000.000.02}{337.5} = 0.000.000.000.059 \text{ gr.}$$

Les observations que je désire faire connaître, conduisent à un résultat qui s'écarte beaucoup de celui-là; elles prouvent que le poids des atomes est sans doute considérablement plus petit qu'on ne l'a pensé et cependant il ne s'agira, ici encore, que de l'indication d'une limite supérieure.

On sait qu'en faisant passer à travers les liquides, ou les solides, un rayon lumineux intense, la trace de ce rayon s'accuse d'une manière si constante, quelle que soit la nature des corps, que certains physiciens, surtout

[1]) Berichte d. d. Chem. Gesellschaft IX, p. 1151; 1876.

J. L. Soret, ont douté de la possibilité de préparer un liquide absolument pur, c'est à dire: optiquement vide et que d'autres, notamment A. Lallemand, ont regardé l'illumination, ou la luminescence des liquides et des solides comme une propriété de la matière.

Je suis parvenu, par deux procédés, à préparer de l'eau optiquement vide [1]). Il est donc prouvé que la luminescence des liquides et des solides, est un phènomène accidentel dû à la présence de particules hétérogènes, ou étrangères au milieu.

A la suite de cette constatation, il était tout indiqué de se servir d'un rayon lumineux comme d'un instrument puissant d'investigation, dans l'étude des solutions liquides et des solutions solides. J'ai donc entrepris l'examen de la diffusion de la lumière dans les solutions en général [2]) et dans certains verres colorés, en particulier dans le verre coloré à l'or (verre rubis) [3]). J'ai constaté alors qu'un rayon lumineux intense révélait la présence de particules que le microscope est impuissant à faire voir. C'est ainsi que j'ai constaté la présence réelle de l'hydrate de chrome dans la solution diluée de chlorure chromique et la présence réelle de l'or dans le verre rubis. Si je rappelle ces faits, en substance, c'est qu'ils se trouvent attribués aujourd'hui, dans la plupart des publications, à des expérimentateurs dont les travaux sont cependant postérieurs aux miens et qui ne doivent même être considérés, comme a bien voulu le faire remarquer Lobry de Bruyn (enlevé trop tôt à la science et à ses amis) que „comme une „extension importante des dernières expériences de Spring [4])". Il est regrettable que d'autres recueils scientifiques n'aient pas jugé à propos de remettre aussi les choses au point; ils auraient combattu, de la sorte, une manière de faire qui devrait rester en dehors du monde scientifique.

---

[1]) Ce Recueil, t. XXIII, p. 153, 1899.
[2]) „ t. XVIII, p. 233, 1899.
[3]) „ t. XIX, p. 339, 1900.
[4]) „ t. XXIII, p. 160, 1904.

Dans les travaux que je viens de rappeler, j'avais émis l'opinion que les liquides laissaient d'autant mieux passer la lumière qu'ils étaient plus homogènes et formés de molécules de moindres dimensions. Dans le cas de solutions de sels de métaux, la transparence paraît même en relation étroite avec le degré de leur ionisation, tandis que les corps non-électrolytes accusent toujours une luminescence plus ou moins prononcée et se rapprochent, sous ce rapport, des solutions colloïdales chez lesquelles la luminescence atteint son maximum.

J'avais cru devoir conclure, alors, à une distinction catégorique entre les solutions véritables et les solutions colloïdales; les premières seules paraissant douées d'une complète transparence.

Lobry de Bruyn a repris et étendu mes expériences [1]) en vue de contrôler ma conclusion. Il a examiné des liquides formés de molécules de plus en plus grosses et, ayant vu la luminescence se marquer de plus en plus, il a conclu que „les solutions véritables de substances à poids molécu„laire élevé, sont susceptibles de provoquer la diffraction „de la lumière. Ce résultat, ajoute-t-il, indique donc la „continuité entre les solutions vraies et les pseudosolutions". Lobry n'a pas regardé, cependant, le problème comme définitivement résolu; la luminescence pouvant avoir une autre cause que la réflection de la lumière sur les molécucules et il a jugé de nouveaux faits nécessaires avant de se prononcer.

Si l'observation que j'apporte à présent, n'est pas encore de nature à donner la solution définitive du problème, elle peut néanmoins y contribuer; je crois donc qu'il n'est pas inutile de la faire connaître.

---

[1]) Loc. cit., p. 154, 1904.

J ai essayé de déterminer le degré de dilution qu'une solution d'un corps dans de l'eau optiquement vide doit atteindre pour que la luminescence ne se produise plus et de vérifier, ensuite, à l'aide du résultat obtenu, si la luminescence peut être attribuée à une réflexion de la lumière sur les molécules des corps dissous, ainsi que l'admet Lobry de Bruyn.

Pour éviter les erreurs d'observation, il importe de faire usage de substances dont la trace lumineuse se distingue nettement, par sa couleur, de celle qui pourrait être imputée à l'eau elle même car, à la suite des manipulations aux quelles celle ci se trouve soumise, elle peut finir par perdre sa transparence complète.

J'ai donc eu recours à des substances colorées fluorescentes, dont la couleur contrastait avec le blanc-bleuatre tel qu'il se produit avec la plupart des solutions incolores. J'ai fait usage de la fluorescéïne et de sa voisine l'éosine qui donnent, l'une et l'autre, une belle fluorescence verte. Si, à la vérité, le phénomène de la fluorescence n'est pas simplement le résultat de la réflexion latérale de la lumière incidente sur les molécules, on remarquera que ce point n'a pas d'importance pour la question pendante, attendu qu'il demeure toujours vrai qu'en l'absence de substance fluorescente en un point donné de la solution, il n'y aura plus de luminescence et que la fluorescence étant une propriété inhérente à des molécules d'espèce déterminée, doit nous révéler leur présence.

J'ai donc préparé par pesée une solution de titre connu. Par exemple, 0.0023 gr. de fluorescéïne ont été dissous dans 230 c.c. d'eau optiquement vide. On a donc eu, de cette façon, une solution renfermant 0.000.01 gr. par c.c. ($0.0023 : 230 = 0.000.01$). Elle montrait une belle fluorescence à la lumière du jour. En prélevant 10 c.c. de cette solution et les étendant d'eau optiquement vide jusque 100 c.c. on réalise, évidemment, une solution renfermant 0.000.001 par c.c. En continuant d'après la même règle, on

a, à la troisième dilution 0.000.000.01 gr. Pour cette dilution la fluorescence a disparu, pour l'oeil, dans la lumière du jour. Il est remarquable que c'est exactement au même degré de dilution que disparait la couleur de la fuchsine, du violet d'aniline et du vert d'iode, d'après les déterminations de A. W. Hofmann. Mais un rayon de lumière électrique (110 volts et 12 ampères), concentré par un réflecteur de 12 cm. de diamètre et un jeu de lentilles de 12 et de 10 cm. en un cône très pointu, rallume la fluorescence d'une manière intense.

En continuant alors à diluer la solution, ainsi qu'il vient d'être dit, on constate que la fluorescence cesse d'être visible entre la dixième et la onzième dilution. Le poids de fluorescéïne contenu dans un centimètre cube de liquide à la 10me dilution est 0.000.000.000.000.001 gr., ou un millième de billionième de gramme.

Ce fait nous montre que l'agent le plus puissant que nous possédons pour déceler de minimes quantités de matières fluorescente est la lumière. Elle laisse loin derrière elle les constatations faites sur la sensibilité de l'odorat à l'iodoforme et même au musc.

Il convient de tenir compte de ce que l'intensité de la lumière joue un rôle capital dans ces constatations. C'est ainsi qu'à la dixième dilution, la couleur verte de la fluorescence était visible avec certitude seulement dans la région du sommet du cône lumineux, là où l'intensité était la plus forte, et non ailleurs. A la onzième dilution, il y avait donte, même par comparaison avec l'eau pure; aussi ai-je préféré ne pas me baser sur cette dernière dilution. Il est probable, néanmoins que si j'avais disposé d'une lumière plus intense, l'observation eût pu être conduite plus loin.

Voyons, à présent, ce que nous apprend le nombre que nous venons de trouver, au regard du poids des atomes. Nous appliquerons, ici, le raisonnement de Annaheim, cité plus haut. On peut affirmer que dans la région du sommet du cône lumineux on distingue encore certainement la

fluorescence sur un millimètre carré de surface. Si nous isolons donc là, par la pensée, un petit cube de 1 m.m. de côté, nous pourrons dire que puisqu'il montre de la fluorescence c'est qu'il renferme au moins une molécule de fluorescéine et que le poids de cette quantité de fluorescéïne sera la millième partie de la quantité contenue dans un centimètre cube, c'est à dire:

0.000.000.000.000.000.001 gr.

Or la molécule de fluorescéïne ($C_{20}H_{10}O_5K_2$), étant 408 fois plus lourde qu'un atome d'hydrogène, on aura pour le poids de celui-ci: 0.000.000.000.000.000.000.0025 ou 2.5×10^{-21} gr., soit donc un poids vingt quatre milliards de fois plus petit que celui qui a été déduit du pouvoir colorant de la fuchsine par Annaheim, poids qui est 6×10^{-11} (voir plus haut), en effet:

$$\frac{6 \times 10^{-11}}{2.5 \times 10^{-21}} = \frac{6}{2.5 \times 10^{-10}} = 24.000.000.000.$$

Si l'on tient compte de ce que le résultat présent n'est non plus qu'une limite supérieure, peut être même éloignée de la réalité, on conviendra que la méthode antérieure était par trop épaisse.

Comparons, à présent, notre résultat avec celui que fournit la théorie cinétique des gaz.

Le calcul a établi qu'un centimètre cube d'un gaz quelconque renferme, à 0° et sous 1 atm. de pression, environ 1.3×10^{-18} molécules [1]). Or, 1 c.c. d'hydrogène pesant 0.0000.899 gr. dans les mêmes conditions, le poids d'une molécule sera:

$$\frac{0.0000899}{1.3 \times 10^{-18}} = 6.9 \times 10^{-25} \text{ gr.}$$

et comme la molécule d'hydrogène est formée de deux atomes, on a, pour le poids absolu de H: 3.45×10^{-25} gr.

---

[1]) Voir Traube: Phys. Chemie, p. 98; 1904.

Ainsi que cela devait être, cette valeur est plus petite que celle qu'on vient de trouver, mais pas dans des proportions énormes: en effet:

$$\frac{2.5 \times 10^{-21}}{3.45 \times 10^{-25}} = \frac{2.5}{3.45 \times 10^{-4}} = 7246.$$

ce qui, dans l'espèce, est peu de chose.

Pour établir le calcul, on a considéré un millimètre cube de la solution. On objectera, peut être, que si l'on en avait considéré une plus petite partie, on serait arrivé à un nombre plus petit pour le poids de l'atome d'hydrogène et que, en somme, le résultat est arbitraire. Cette conclusion n'est cependant pas entièrement fondée parce que la lueur verte dont on cherche à déterminer le moment de l'extinction, n'est plus sensible, à la limite, lorsqu'on regarde une trop petite étendue de la solution. On s'en assure facilement si l'on examine la lueur verte à l'aide du microscope. Il suffit d'un faible grossissement pour que l'intensité de la lumière soit affaiblie, dans le champ de l'appareil, au point de ne plus permettre de faire une observation certaine. On ne perdra pas de vue, d'autre part, qu'on ne peut s'attendre à constater un contour net des lueurs visibles, comme si les molécules étaient ce que nous les imaginons. Nous pouvons seulement constater si la lumière éprouve une sorte de diffraction ou de réflexion à l'endroit où elles se trouvent et rien de plus.

Malgré l'insuffisance de la méthode, il paraît cependant que le résultat obtenu rend très-probable que la luminescence des solutions et, plus particulièrement leur fluorescence, se rattache à une réflexion de la lumière sur les molécules ou sur leur enveloppe d'éther, dès que leurs dimensions dépassent une certaine limite. En somme l'opinion émise par Lobry de Bruyn paraît se confirmer.

En résumé, les observations précédentes prouvent qu'un rayon de lumière intense révèle la présence de traces de matières fluorescentes dissoutes dans un liquide incomparablement mieux qu'il ne démontre l'existence des solutions colloïdales, ou la présence de particules ultramicroscopiques. Si l'on admet que la luminescence des liquides est due à la réflexion de la lumière incidente sur les molécules de la matière dissoute, on arrive à calculer que la limite supérieure que l'on avait assignée au poids absolu de l'atome d'hydrogène en se basant sur la grande divisibilité de certaines matières colorantes, doit être réduite, au moins vingt milliards de fois. On arrive alors à une limite qui n'est plus que sept mille fois supérieure, environ, à la valeur trouvée théoriquement pour le poids de l'atome d'hydrogène et qui permet d'envisager les phénomènes de luminescence comme une conséquence directe des grandeurs moléculaires.

Liège, le 25 avril 1905.

Institut de Chimie Générale.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

On a publié plusieurs méthodes pour déterminer la teneur en alcaloïdes des feuilles de coca. Celle de KELLER est la plus simple et la plus employée. En la modifiant comme le détail va en suivre, elle donne des résultats excellents.

Dans un flacon de 300 c.c. on introduit 25 gr. de feuilles séchées et pulvérisées, on ajoute 10 c.c. d'ammoniaque et 200 c.c. d'éther. On a eu soin de se servir d'un ballon jaugé pour mesurer les 200 c.c., et de refroidir l'éther à 0° en le mettant dans la glace, de manière à éviter des pertes par évaporation. Le flacon bien bouché est agité énergiquement pendant une demi-heure, et remis dans la glace. On ajoute alors 60 c.c. d'eau glacée au contenu du flacon, on l'agite de nouveau, le laisse reposer quelques instants et le filtre sur un tampon de ouate, tassé dans un entonnoir assez long; on recueille 100 c.c. dans un ballon jaugé, refroidi à 0°. La solution éthérique est agitée dans un entonnoir à robinet, d'abord avec 50 c.c., puis avec 25 c.c. d'acide chlorhydrique à 0.5 % de HCl. On a soin de recueillir avec l'acide l'émulsion qui se forme. Les liqueurs acides sont filtrées sur un petit filtre qui est lavé deux

fois avec de l'eau. La solution acide est agitée une fois avec de l'éther (que l'on met à part), on ajoute une quantité d'ammoniaque suffisante pour neutraliser 75 c.c. d'acide chlorhydrique à 0.5 % et l'on agite d'abord avec 50 c.c. puis avec 25 c.c. d'éther. Après un repos de quelques minutes on décante celui-ci avec précaution dans un ballon taré, de façon que les gouttes d'eau déposées ne soient pas entraînées; on lave deux fois avec quelques c.c. d'éther, qu'on joint au resté. Après la distillation de l'éther, le ballon est chauffé à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, et après chaque échauffement on y laisse passer un courant d'air pour chasser l'eau et aussi une base à odeur de nicotine. On place sous un exsiccateur et l'on pèse. On répète le chauffage et l'insufflation d'air jusqu'à poids constant.

Il est nécessaire de faire remarquer, que ces diverses opérations doivent être exécutées avec rapidité, car le contact prolongé des alcaloïdes avec les acides et les alcalis occasionne des pertes. Au cas où l'on veut prendre moins de 25 gr. de feuilles, on ne varie que la quantité d'eau glacée ajoutée aux feuilles. Tous les alcaloïdes contenus dans le coca sont extraits par cette méthode, à l'exception de la benzoyl-ecgonine.

Pour montrer la valeur de la méthode, voici les résultats d'analyses faites par différents expérimentateurs, opérant dans des lieux différents sur le même échantillon: A 1.22, 1.25 %; B 1.24 %; C 1.27 %; D 1.28 %.

Buitenzorg, Mai 1905.

L'huile essentielle de patchouli,

PAR M. A. W. K. DE JONG.

L'on trouve au Jardin botanique de Buitenzorg trois variétés de patchouli, dont les fiches portent les noms de Patchouli fleurissant (Pogostemon Heyneanus Bth.?) [1]), Patchouli de Singapour (Pogostemon tomentosus Hassk.?) et Patchouli de Java (une variété de Pogostemon tomentosus Hassk.?) J'ai fait une étude sommaire des essences de ces variétés, aprés dessiccation sur le sulfate de sodium.

Voici les constantes obtenues:

	P. fleurissant	P. de Singapour	P. de Java.
Poids spécifique à 25°	0 922	0.949	0.929
$[\alpha]_D^{25°}$	—16°10′	—51°24′	—42°48′
Commence à distiller à	130°	230°	145°

L'alcool à 90 % produit d'abord un trouble qui disparaît en ajoutant suffisamment d'alcool. Pour dissoudre 10 c.c. d'essence, il faut employer:

P. fleurissant 100 c.c., Singapour 60 c.c., Java 7.5 c.c.

La distillation fractionnée à 740 m.m. a donné les fractions suivantes:

---

[1]) Les déterminations sont, comme M. SMITH a eu la bienveillance de me le communiquer, très difficiles, et il n'est pas sûr que les noms donnés soient justes.

	—250°	250—270°	270—280°	280—300°.
P. fleurissant	17 %	50 %	16 %	10 %
P. de Singapour	2	60	20	10
P. de Java	10	70	8	6

Les essences de Java et de Singapour ont donné quelquefois des distillats colorés en vert ou en bleu, contenant par conséquent le corps appelé par Gladstone azulène.

Comme ces essences brutes ont une couleur jaune brunâtre, elles ne renferment pas d'azulène et celui-ci se forme sous l'action de la chaleur.

Action de l'acide sulfurique sur l'essence de patchouli,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

L'essence de patchouli additionnée d'acide sulfurique concentré s'échauffe et se colore fortement. Au bout d'un certain temps une huile incolore se sépare. En soumettant un volume déterminé d'essence, contenu dans une burette, à un traitement répété par l'acide sulfurique, jusqu'à ce que le volume ne diminue plus, j'ai obtenu les chiffres suivants:

	P. fleurissant	P. de Singapour	P. de Java.
Non attaqué par H_2SO_4	17 %	22 %	20 %.

En soumettant ce reste à une distillation fractionnée, j'en ai retiré une fraction, bouillant à 260—263° sous une pression de 740 m.m.

L'analyse a donné les chiffres suivants:

0.1710 gr. (Singapour) donnèrent 0.5500 gr. CO_2 et 0.1905 gr. H_2O.
0.1455 gr. (Java) „ 0.4670 gr. CO_2 et 0.1640 gr. H_2O.
Trouvé: C 87.7, 87.6; H 12.3, 12.5.
Calculé pour $C_{15}H_{24}$: C 88.2; H 11.8.
$[\alpha]_D^{25°}$ —1° (Singapour), —1° 5′ (Java).
Poids spéc. 0.915 „ 0 897 „

Ce composé est donc un sesquiterpène que je propose de nommer dilemène [1]). Il est possible qu'il se forme

[1]) La plante s'appelle dilem en malais.

sous l'action de l'acide sulfurique. Cependant M.M. H. v. Soden et W. Rojahn [1]) ont retiré de l'essence de patchouli par distillation fractionnée un sesquiterpène, bouillant à 273—274° sous une pression de 760 m.m., $[\alpha]_D = + 0° 45'$, poids spéc. 0.930, qui pourrait être identique à celui que j'ai obtenu, et qui n'était peut-être pas tout à fait pur. Je reviendrai sur ce point, dès que j'aurai pu préparer une quantité suffisante de produit pur.

Buitenzorg, Mai 1905.

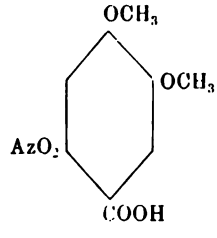
---

[1]) Ber. 37, p. 3353.

Sur le trinitrovératrol [1]),

PAR M. J. J. BLANKSMA.

Lors de l'étude de la nitration du dinitroanisol symétrique, j'ai obtenu par nitration de l'éther diméthylique de la 3. 5. dinitropyrocatéchine l'éther diméthylique de la trinitropyrocatéchine (trinitrovératrol [2]), dont la constitution était encore inconnue. Ce corps est identique au trinitrovératrol qui a été préparé il y a déjà longtemps par TIEMANN et MATSMOTO [3]) par nitration du vératrol (éther diméthylique de la pyrocatéchine) ou de l'acide vératrique. TIEMANN et MATSMOTO ont démontré, que l'acide vératrique fournit par l'action de l'acide nitrique le nitrovératrol et l'acide nitrovératrique. Plus tard ZINCKE et FRANCKE [4]) ont prouvé que l'acide nitrovératrique, obtenu par nitration de l'acide vératrique, a la constitution suivante:



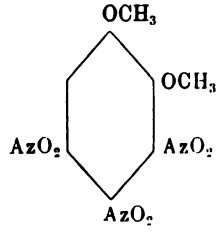
[1]) Voir la communication dans l'Académie des Sciences d'Amsterdam du 24 Déc. 1904.

[2]) Ce Rec. **23**, 114.

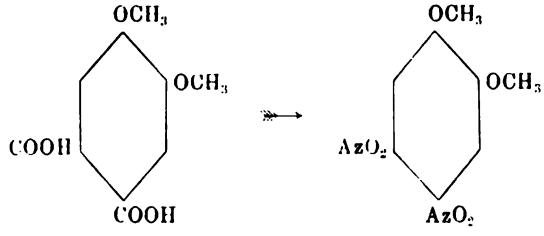
[3]) Ber. **9**, 937.

[4]) Ann. der Chem. **293**, 173.

Ce corps est transformé par l'action de l'acide nitrique fumant en trinitrovératrol; il s'en suit que la constitution du trinitrovératrol est



Aussi le dinitrovératrol qui a été préparé par nitration du vératrol [1]) ou de l'acide métahémipinique [2]), et dont la formation a donc eu lieu de la manière suivante:



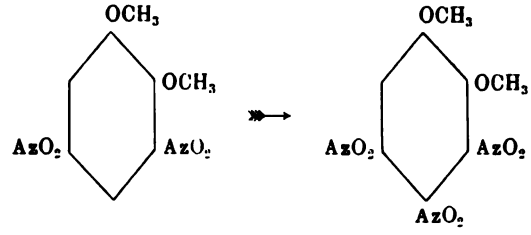
fournit par une nitration plus énergique le trinitrovératrol; on en déduit aussi pour la constitution de ce dernier corps $C_6H(OCH_3)_2(AzO_2)_3$ 1. 2. 3. 4. 5. Or, le trinitrovératrol qui a été préparé par la nitration du vératrol est identique à celui qui est obtenu de l'éther diméthylique de la 3. 5. dinitropyrocatéchine; les pts. d. f. des deux corps sont égaux, un mélange des deux ne montre pas de dépression du pt. d. f., tandis que par l'action de l'ammoniaque alcoolique ou du méthylate de sodium on obtient les mêmes produits de réaction.

On voit donc qu'en nitrant le 3. 5. dinitrovératrol le groupe AzO_2 est entré entre les deux groupes nitro qui étaient déjà présents dans le noyau:

---

[1]) Brüggemann, Journ. f. prakt Chem. (2) **53**, 252.

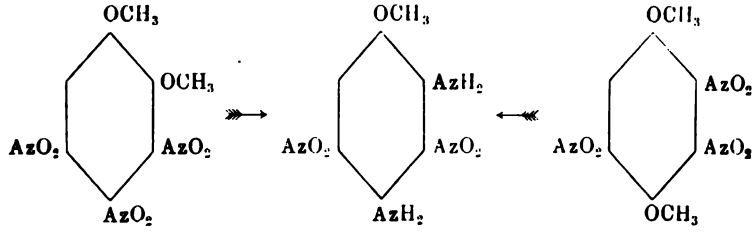
[2]) Rossin, Monatsh. f. Chem. **12**, 491. Heinisch, ibid. **15**, 229.



TIEMANN et MATSMOTO [1]) ont communiqué déjà, que le trinitrovératrol réagit facilement avec de l'ammoniaque alcoolique. Ils ont supposé que le produit de la réaction était la trinitro-o-phénylènediamine, en présumant que les deux groupes OCH_3 seraient remplacés par AzH_2. Cette supposition ne s'accorda cependant pas avec l'analyse. En répétant l'expérience on constata la formation de nitrite d'ammonium; le produit obtenu forme des cristaux rouges, pt. d. f. 250°; l'analyse démontre que le corps est le dinitrodiamido-anisol.

Analyse: 0.1118 gr. ont donné 23.1 c c. d'Az à 17° et 760 m.m.
Trouvé: Az 24.—;
Calculé p. $C_7H_6O_5Az_4$: 24 5.

Ce corps a été préparé aussi par NIETZKI et KURTENBACHER [2]) par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther diméthylique de la trinitrohydroquinone:



Cette réaction démontre de nouveau que les groupes AzO_2 se trouvent dans le trinitrovératrol dans les positions 3, 4 et 5.

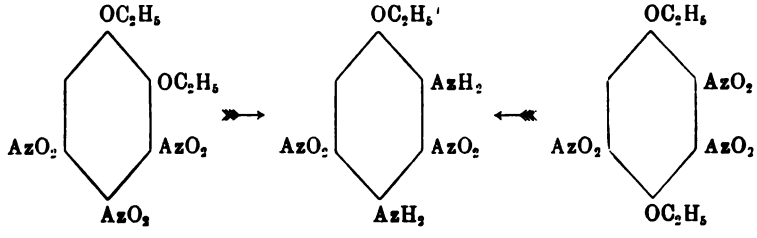
---

[1]) Ber. **9**, 937; **11**, 131.
[2]) Ber. **25**, 282.

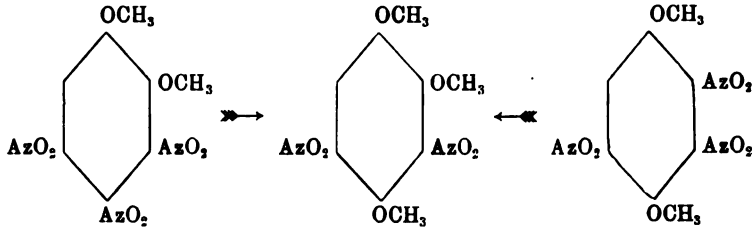
D'une manière tout analogue l'éther diéthylique de la trinitropyrocatéchine, qui a été préparé par nitration de l'éther diéthylique de la pyrocatéchine ou de la 3. 5. dinitropyrocatéchine [1]), réagit avec de l'ammoniaque alcoolique et fournit le dinitrodiamidophénétol, pt. d. f. 245°.

Analyse: 0.110 gr. ont donné 21.6 c.c. d'Az à 15° et 760 m.m.
Trouvé: Az 23.—;
Calculé p. $C_8H_{10}O_5Az_4$: 23.1.

Ce corps a été préparé aussi par M. Nietzki, par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther diéthylique de la trinitrohydroquinone.



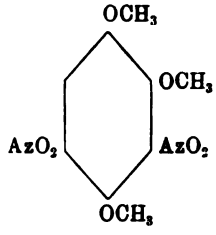
Ensuite j'ai tâché encore de remplacer un des groupes nitro dans le trinitrovératrol et aussi dans l'éther diméthylique de la trinitrohydroquinone par OCH_3 pour obtenir deux corps identiques:



En traitant l'éther diméthylique de la trinitrohydroquinone avec du méthylate de sodium en solution méthylalcoolique, le liquide se colore passagèrement en brun; cependant cette couleur disparaît presque directement et après l'évapo-

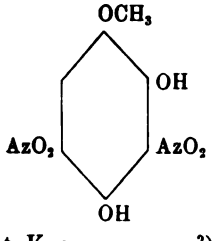
[1]) Ce Rec. **24**, 42.
[2]) Ann. der Chem. **215**, 153.

ration partielle de l'alcool on obtient des cristaux jaune-clair, pt. d. f. 92°, qui sont l'éther triméthylique de la dinitro-oxyhydroquinone. [1])



Analyse: 0.102 gr. ont donné 10.1 c.c. d'Az à 16° et 750 m.m.
Trouvé: Az 11.3;
Calculé p. $C_9H_{10}O_7Az_2$: 10.8.

Dans ce corps deux des groupes OCH_3 sont remplacés facilement par AzH_2 par l'action de l'ammoniaque alcoolique et l'on obtient le diamido-dinitroanisol, pt. d. f. 250°, mentionné déjà plus haut. Par l'action de l'alcali caustique deux groupes OCH_3 sont remplacés par OH, et en acidulant avec de l'acide chlorhydrique on obtient l'éther monométhylique de la dinitro-oxyhydroquinone



qui a été préparé déjà par M.M. Nietzki et Kurtenbacher [2]).

En chauffant l'éther diméthylique de la trinitrohydroquinone avec de l'aniline en solution alcoolique, on obtient après le refroidissement les cristaux jaunes de la 3. 6. diméthoxy 2. 4. dinitrodiphénylamine, pt. d. f. 143°.

Analyse: 0.114 gr. ont donné 13.2 c.c. d'Az à 13° et 748 m.m.
Trouvé: Az 13.4;
Calculé p. $C_{14}H_{13}O_6Az_3$: 13.1.

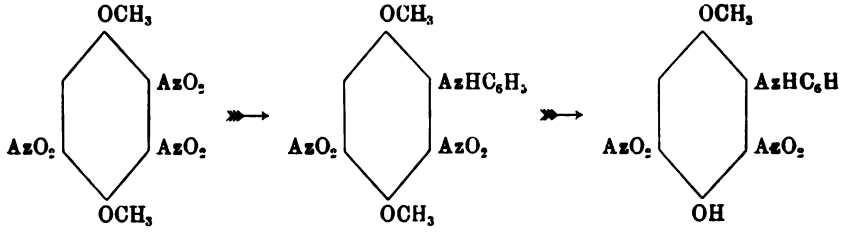
---

[1]) Cf. Will, Ber. 21, 606.
[2]) Ber. 25, 282.

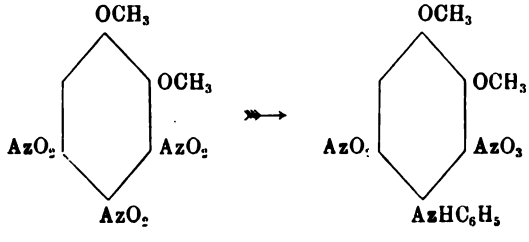
En faisant bouillir ce corps avec de l'alcali caustique on obtient une solution brun-foncé, qui fournit par acidulation avec de l'acide chlorhydrique un précipité jaune; par recristallisation dans de l'eau on obtient des cristaux jaunes, pt. d. f. 177°.

Analyse: 0.097 gr. ont donné 12 c.c. d'Az à 16° et 748 m.m.
Trouvé: Az 14.2;
Calculé p. $C_{13}H_{11}O_6Az_3$: 13.7.

On voit par l'analyse que le groupe OCH_3 est remplacé par OH; le corps obtenu est donc la 3. oxy. 6. méthoxy-2. 4. dinitro-diphénylamine:



Le trinitrovératrol réagit en solution alcoolique tout comme l'éther diméthylique de la trinitrohydroquinone, un des groupes nitro étant remplacé par $AzHC_6H_5$:



Le corps obtenu, étant la 4. 5. diméthoxy. 2. 6. dinitro-diphénylamine, forme des cristaux rouge foncé, pt. d. f 136°.

Analyse: 0.1054 gr. ont donné 12.1 c.c. d'Az à 19° et 770 m.m.
Trouvé: Az 13.2;
Calculé p. $C_{14}H_{13}O_6Az_3$: 13.1.

Cependant, vis-à-vis du méthylate de sodium, le trinitrovératrol se comporte tout autrement. En le traitant en

solution méthylalcoolique avec du $NaOCH_3$, la solution se colore en pourpre; la couleur disparaît seulement après quelques minutes de chauffage au bain-marie, la solution étant devenue alors jaune.

Après le refroidissement il se dépose des cristaux jaunes, pt. d. f. 152°. Ces cristaux ne sont pas attaqués par de l'ammoniaque alcoolique ou de l'alcali caustique. On trouve dans l'eau-mère, sauf le $NaAzO_2$, un peu d'un corps qui est probablement identique à l'éther triméthylique de la dinitro oxyhydroquinone.

L'éther diéthylique de la trinitropyrocatéchine réagit d'une manière parfaitement analogue avec l'éthylate de sodium, donnant un corps fondant à 135°. Le trinitrovératrol réagit de même facilement en solution méthyl- ou éthylalcoolique avec le cyanure de potassium, donnant des corps bien cristallisés. Il est probable que le trinitrovératrol forme d'abord des produits d'addition avec le $NaOCH_3$ ou le KCAz (tout comme les autres corps polynitrés), qui sont transformés ensuite dans les corps mentionnés. Leur étude n'est pas encore achevée.

J'apporte ici mes remercîments à M. de Oude qui a bien voulu m'assister dans cette recherche.

Amsterdam, Mai 1905.

Lab. du Ministère des Finances.

Sur le remplacement d'atomes ou de groupes d'atomes par l'hydrogène dans les corps aromatiques pendant la réduction,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

On a observé quelquefois que, pendant la réduction de corps aromatiques nitrés, des atomes ou des groupes sont éliminés du noyau benzénique et remplacés par l'hydrogène. C'est M. LORING JACKSON [1]) qui a tâché de donner l'explication de ce phénomène.

Il dit cependant que les faits connus jusqu' ici ne sont pas suffisants pour en déduire une règle, permettant d'indiquer les positions dans lesquelles les groupes doivent se trouver pour causer l'élimination du brome, de l'iode, etc. Dans un mémoire qui a paru récemment [2]) j'ai cité un assez grand nombre de cas que j'ai trouvés dans la littérature, dans lesquels il y a élimination de groupes pendant la réduction; qu'il me soit permis d'ajouter maintenant encore quelques exemples que j'ai rencontrés au cours de mes recherches sur les corps nitrés.

Iododinitrobenzène 1. 2. 4.

On sait que le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4 fournit par réduction avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique la chloro. m. phénylènediamine [3]), tandis que le bromodinitro-

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **18**, 466.

[2]) Ce Rec. **23**, 210.

[3]) BEILSTEIN et KURBATOW, Ann. der Chem. **197**, 76.

benzène 1. 2. 4 donne par réduction la m. phénylènediamine [1]). J'ai opéré sur l'iododinitrobenzène 1. 2. 4 pour voir si l'iode est éliminé, oui ou non.

On dissout cinq grammes d'iododinitrobenzène dans un peu d'alcool éthylique, on ajoute 20 c.c. d'acide chlorhydrique de 20 % et ensuite peu à peu de l'étain granulé, jusqu'à ce que la solution, qui a d'abord une couleur jaune, soit devenue incolore. Après une demi-heure de chauffage on évapore l'alcool au bain-marie, on élimine l'étain par un courant de gaz sulfhydrique et après avoir chassé l'excès de ce dernier on sature avec de l'alcali caustique et l'on épuise avec de l'éther. On sèche la solution éthérée en la laissant en contact avec quelques fragments de potasse, on décante et on chasse l'éther au bain-marie. Le résidu qui constitue une huile, se solidifiant après quelque temps, est la m. phénylènediamine.

Puisque les diamines aromatiques s'oxydent facilement à l'air en donnant des corps colorés et souvent résineux dont il est difficile d'isoler les corps purs, on peut se servir avec avantage du chlorodinitrobenzène 1. 2. 4, pour identifier ces diamines.

Le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4 réagit avec la m. phénylènediamine de la manière suivante:

$$C_6H_3(AzO_2)_2Cl + C_6H_4(AzH_2)_2 = C_6H_3(AzO_2)_2AzH\ C_6H_5AzH_2 + HCl$$ [2]).

L'acide chlorhydrique qui se forme simultanément s'empare de la quantité équivalente de m. phénylènediamine, ce qu'on peut éviter en ajoutant la quantité calculée d'acétate de soude; le rendement en 2. 4. dinitro. 3'. aminodiphénylamine, pt. d. f. 172°, est alors presque théorique. C'est ainsi qu'il a été démontré que l'iododinitrobenzène 1. 2. 4 fournit par réduction avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique la m. phénylènediamine, l'atome d'iode étant éliminé.

---

[1]) Zincke et Sintenis, Ber. 5, 792.

[2]) Leymann, Ber. 15, 1237.

Acide dinitrobenzènesulfonique 1. 2. 4.

WURSTER [1]) a démontré que l'acide dinitrobenzoïque 1. 2. 4 donne par réduction la m. phénylènediamine. J'ai traité de la même manière l'acide dinitrobenzènesulfonique, pour voir si le groupe SO_3H peut aussi être remplacé par l'hydrogène. L'acide dinitrobenzènesulfonique fut préparé en chauffant le tétranitrodiphényldisulfure (obtenu en chauffant le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4 en solution alcoolique avec la quantité calculée de Na_2S_2 [2]) pendant trois heures en tube scellé à 130° avec de l'acide nitrique de 1.52. Le contenu du tube est versé dans l'eau; le disulfure étant transformé totalement en acide dinitrobenzènesulfonique on obtient une solution claire, et, après avoir chassé l'acide nitrique au bain-marie par évaporation répétée, on obtient une huile qui se solidifie bientôt à la température ordinaire [3]).

L'acide dinitrobenzènesulfonique fut traité par de l'acide chlorhydrique et de l'étain. Aprés une heure de chauffage on sature avec de l'alcali caustique; il se sépare de l'hydrate stanneux. Il est difficile d'épuiser la liqueur avec de l'éther, parce que deux couches bien distinctes ne se forment pas facilement. On peut éviter cet inconvénient en faisant passer d'abord pendant cinq minutes un courant de vapeur d'eau dans le ballon qui contient la liqueur, en ayant soin d'adapter à celui-ci un refrigérant ascendant, pour éviter une évaporation de la diamine. L'hydrate stanneux qui est d'abord gélatineux se sépare alors comme une poudre brunâtre au fond du ballon; ensuite on peut filtrer ou décanter facilement le liquide et épuiser avec de l'éther.

---

[1]) Ber. 7, 214.

[2]) Ce Rec. 20, 131.

[3]) En mettant de côté dans le laboratoire la quantité non employée de ces cristaux on observa qu'ils sont hygroscopiques et se liquéfient au cours de quelques semaines. Après quelque temps la solution se solidifie de nouveau, donnant de très gros cristaux qui sont sans doute un hydrate de l'acide dinitrobenzènesulfonique.

Après avoir séché la solution éthérée et chassé l'éther, on traite le résidu en solution alcoolique avec la quantité calculée de chlorodinitrobenzène 1. 2. 4; il fournit après le refroidissement les cristaux rouges de la 2. 4. dinitro. 3'. aminodiphénylamine, pt. d. f. 172°. On voit donc qu'aussi le groupe SO_3H est éliminé pendant la réduction.

Tribromo. m. toluidine.

M. Loring Jackson [1]) a communiqué que la tribromoaniline est transformée en dibromoaniline par réduction. J'ai traité d'une manière analogue la tribromo. m. toluidine, en opérant de la manière suivante. Cinq grammes de la tribromo. m. toluidine sont introduits dans un ballon; on ajoute 20 c.c. d'alcool éthylique de 96 %, 30 c. c. d'acide chlorhydrique de 30 % et 15 gr. d'étain granulé. On fait bouillir pendant une heure dans un ballon (muni d'un réfrigérant ascendant) et on fait évaporer ensuite l'alcool au bain-marie. Le résidu est traité avec de l'alcali caustique et distillé ensuite dans un courant de vapeur d'eau. Le distillat est épuisé avec de l'éther, et après son évaporation le résidu est traité en solution alcoolique avec du chlorodinitrobenzène 1. 2. 4; on obtient de beaux cristaux rouge foncé de la 2. 4. dinitro. 3'. méthyldiphénylamine, pt. d. f. 158°. Le même corps est obtenu en traitant la m. toluidiue en solution alcoolique avec le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4.

Analyse de la 2. 4. dinitrophényl. m. toluidine.
0.1592 gr. ont donné 20.5 c.c. d'Az à 19° et 768 m.m.
Trouvé: Az 15.—
Calculé p. $C_{13}H_{10}O_4Az_3$: 15.3.

On voit donc que la présence d'un groupe méthyle en position méta par rapport au groupe AzH_2 facilite l'élimination des atomes de brome du noyau benzénique, car ils sont tous les trois éliminés, tandis que dans la

[1]) Amer. Chem. Journ. 18, 468.

tribromoaniline seulement un atome de brome est remplacé par de l'hydrogène.

Tribromo-dinitrotoluène 2. 4. 6. 3. 5.

En traitant le dibromo-dinitrotoluène avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain, M. Davis [1]) a obtenu la toluylènediamine sym. Il attribue l'élimination du brome à l'influence des groupes AzO_2; cependant M. Loring Jackson [2]) a démontré, que ce ne sont pas les groupes nitro mais les groupes AzH_2 qui causent l'élimination des atomes de brome.

Aussi en traitant le 2. 4. 6. tribromo. 3. 5. dinitrotoluène avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain, j'ai obtenu après la réduction la toluylènediamine sym., qui fut identifiée par le pt. d. f. de son dérivé diacétylé (235° [3]), ou en la traitant avec du chlorodinitrobenzène 1. 2. 4 en solution alcoolique; on obtient alors la 2. 4. dinitro. 3'. méthyl-5'. aminodiphénylamine, pt. d. f. 153°.

Dibromo-dinitrotoluène 3. 5. 2. 4.

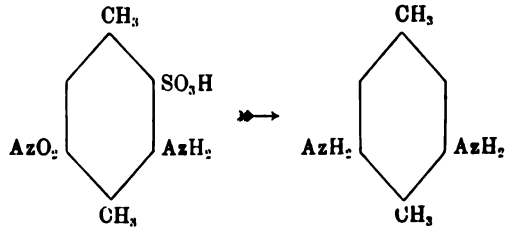
Le 3. 5. dibromotoluène fournit par l'action de l'acide nitrique deux corps dinitrés isomères, l'un fondant à 157° et l'autre à 106—108° [4]). La constitution de ces corps n'était pas encore connue; cependant les expériences décrites ci-dessus laissent prévoir qu'on pourrait éliminer les atomes de brome par réduction avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain, et obtenir ainsi une des toluylènediamines dont la constitution est bien connue. L'expérience a vérifié cette supposition. Le dibromodinitrotoluène, pt. d. f. 157°, fut traité avec de l'acide chlorhydrique concentré, de l'étain et un peu d'alcool éthylique pour mieux le faire dissoudre. Aprés une heure de chauffage on fait évaporer l'alcool, on

[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 871.
[2]) Amer. Chem. Journ. **18**, 467.
[3]) Davis l. c.
[4]) Nevile et Winther, Ber **13**, 967.

sature avec de l'alcali caustique, on épuise avec de l'éther, on sèche et distille l'éther et obtient après recristallisation dans de l'éther des aiguilles incolores, pt. d. f. 99°, qui sont la toluylène-diamine $C_6H_3CH_3(AzH_2)_2$ 1. 2. 4; il en résulte pour constitution du corps primitif $C_6H(CH_3)Br_2(AzO_2)_2$ 1. 3. 5. 2. 4.

Acide nitro. p. xylidinesulfonique.

M. Friedr. Mayer [1]) a démontré que l'acide nitropseudocumidinesulfonique fournit par réduction la pseudocumylènediamine, le groupe SO_3H étant éliminé; de la même manière l'acide nitro. p. xylidinesulfonique [2]) m'a fourni la p. xylylènediamine [3]) $C_6H_2(CH_3)_2(AzH_2)_2$ 1. 4. 3. 5. Le corps a été obtenu sous forme de son hydrochlorate, bien soluble dans l'eau.



Dibromo-dinitro. m. xylène $C_6(CH_3)_2Br_2(AzO_2)_2$ 1. 3. 4. 6. 2. 5.

O. Jacobsen [4]) a démontré que par réduction du 2. 4. dibromo. 5. 6. dinitro. m. xylène on obtient l'orthodiamino-m. xylène $C_6H_2(CH_3)_2(AzH_2)_2$ 1. 3. 5. 6.

M. Auwers [5]) a transformé le 2. nitro. 4. 6. dibromo. m. xylène en 2. amido. 4. 6. dibromo. m. xylène; dans ce cas les atomes de brome ne sont pas éliminés, parce qu'ils se trouvent en position méta par rapport au groupe AzH_2.

[1]) Ber. **20**, 971.
[2]) Ce Rec. **24**, 49.
[3]) Nölting, Ber. **35**, 641.
[4]) Ber. **21**, 2826.
[5]) Ber. **32**, 3313.

Cependant, en traitant le 4. 6. dibromo. 2. 5. dinitro. m. xylène avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain, j'ai obtenu le 2. 5. diamido. m. xylène qui a été préparé déjà par M. NÖLTING [1]).

Ensuite il me reste encore à rappeler que l'oxyméthyltribromonitraniline m'a fourni pas réduction le diamidoanisol 1. 3. 5 [2]).

Résumé.

Pendant la réduction énergique de corps aromatiques contenant le groupe AzH_2 avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on peut éliminer des atomes ou des groupes d'atomes (Br, I, COOH, SO_3H e. a.) du noyau benzénique. Cette élimination a lieu seulement quand ces atomes ou groupes se trouvent en position ortho ou para par rapport au groupe AzH_2, ceux en position méta ne sont pas éliminés. La présence de groupes OH, AzH_2 et CH_3 (ou des dérivés de ces groupes), en position méta (3 et 5) par rapport au groupe AzH_2, facilite l'élimination. Si l'on observe pendant la réduction de corps aromatiques nitrés l'élimination de groupes, cette élimination n'est pas due à la présence des groupes nitro, mais à leur transformation préalable en groupes amido, qui causent l'élimination [3]).

Amsterdam, Mai 1905.

Lab. du Ministère des Finances.

---

[1]) Ber. 35, 640.

[2]) Ce Rec. 24, 45.

[3]) Voir aussi ce Rec. 23, 216.

Sur l'oxydation et la réduction,

PAR *M.* N. SCHOORL.

Parmi les réactions que l'on effectue dans le laboratoire de chimie, les phénomènes d'oxydation et de réduction jouent un rôle prépondérant. Dans des réactions de ce genre, le rapport entre les deux corps qui réagissent l'un sur l'autre est tel, que l'un d'eux joue le rôle d'oxydant et l'autre le rôle de réducteur; il en resulte que, dans les considérations qui vont suivre, il suffira de s'occuper d'une seule des deux catégories de substances, par exemple des corps oxydants.

Lorsqu'on compare les résultats que l'on obtient en faisant agir différents corps oxydants sur une seule et même substance, on constate que ces résultats sont très variables. Cette constatation est fréquente surtout en chimie organique, à preuve les lignes suivantes de LASSAR—COHN [1]): „Zu welchen abweichenden Resultaten die Anwendung verschiedener Oxydationsmittel auf das gleiche Ausgangsmaterial führen kann, ersehen wir aus Folgendem, das uns zugleich zeigt, wie wichtig es ist, richtige Oxydationsmittel anzuwenden, deren Herausfinden allerdings oft einem glücklichen Zufall zu verdanken ist."

---

[1]) Cf. Arbeitsmethoden, p. 795.

Aussi lorsque, dans la résolution de problèmes de chimie organique, il s'agit d'employer un agent oxydant pour atteindre un but déterminé, on songe de suite à classer les différents corps oxydants possibles suivant une gradation descendante ou ascendante, de manière à obtenir une série analogue à la série électromotrice des différents métaux. Il ne semble pas toutefois invraisemblable de réaliser une telle classification, puisque dans la pratique de la chimie on parle couramment d'oxydants faibles et d'oxydants énergiques; et si l'on possédait une série ainsi constituée, on pourrait faire un choix bien plus rationnel pour chaque cas déterminé.

Je désire démontrer dans cet exposé qu'il est impossible de faire une classification de ce genre, et que l'on sort à peine de la conception vague des agents oxydants plus ou moins faibles ou plus ou moins énergiques. Cette question ne sera éventuellement susceptible d'une réalisation probable, que lorsque se seront étendues nos connaissance des forces qui entrent en jeu dans la molécule elle-même.

Cette conception découle du fait que le résultat d'une oxydation ne dépend pas seulement de l'activité du corps oxydant, mais aussi de la nature de la substance qu'il s'agit d'oxyder; on en trouve des exemples intéressants dans la série des alcaloïdes. Les trois alcaloïdes, la cocaïne, la pilocarpine et la morphine sont facilement oxydables, au point que, dissous par exemple dans l'acide sulfurique concentré, ils provoquent à temperature ordinaire la réduction de l'acide chromique en sel vert de chrome, quand on introduit dans la solution quelques cristaux de bichromate de potassium. En présence d'oxydants moins énergiques, ils se comportent autrement et pour le démontrer je puis citer l'oxydation par l'acide iodique, le ferricyanure ferrique et le chlorure mercureux; leur action oxydante est éventuellement facile à constater par la production respective d'iode, de bleu de Prusse et de mercure métallique gris.

Les trois alcaloïdes donnent à la température ordinaire les résultats suivants:

	Avec HIO_3	Avec Fe ($FeCy_6$)	Avec HgCl.
Cocaïne	négatif	négatif	positif
Pilocarpine	négatif	négatif	positif
Morphine	positif	positif	négatif

Il en résulte que c'est précisément la substance qui peut oxyder la cocaïne et la pilocarpine, qui est inactive vis-à-vis de la morphine, et réciproquement. En d'autres termes, tandis que pour la morphine l'acide iodique et le ferricyanure ferrique doivent être considérés comme des agents oxydants plus puissants que le chlorure mercureux, c'est précisément le contraire pour la cocaïne et la pilocarpine. Cette différence dépend probablement de la structure variable des molécules des alcaloïdes en question.

On trouve un exemple encore plus simple de ce fait à propos de deux métaux très rapprochés par leurs propriétés, notamment le nickel et le cobalt; je cite ci-après les différents corps oxydants que l'on peut employer pour transformer les sels de ces métaux de l'état d'oxydes inférieurs en peroxydes colorés en noir (Ni_2O_3 et Co_2O_3); les résultats sont:

	Nickel.	Cobalt.
Carbonate de sodium en présence du brome ou du chlore [1]):	positif	positif.
Peroxyde de sodium à chaud [2]):	négatif	positif.
Soude caustique et ferricyanure de potassium [3]):	positif	plus faible.
Soude caustique et iode [4]):	plus faible	positif.

Les hypochlorites, les hypobromites, les hypoiodites, et le peroxyde de sodium oxydent donc plus facilement le cobalt que le nickel, tandis que le ferricyanure de potassium en solution alcaline produit l'effet opposé. Pour le démontrer on peut employer des solutions suffisamment diluées pour que les ferricyanures des métaux cités ne précipitent pas,

[1]) Cf. Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chem., 1904, I, pp. 119 et 124.
[2]) Cf. Kassner, Archiv. d. Pharm. **232**, p. 226, 240.
[3]) Cf. Guérin, Journ. d. Pharm. et d. Chim., 1904, p. 139.
[4]) Cf. Guérin, loc. cit.

ou tout au moins pas directement. On fait à cet effet usage de solutions 0.02 normales de nitrate de nickel et de cobalt.

Si dans cette solution de nitrate de nickel on introduit une solution de ferricyanure de potassium et puis de la soude caustique, on observe qu'au bout de quelques secondes il précipite du peroxyde brun noir de nickel; pour le nitrate de cobalt la réaction ne se produit pas au début; au bout de quelque temps il se produit un précipité jaune de ferricyanure qui se transforme à la longue en peroxyde brun noir de cobalt.

On voit donc que, même pour des éléments aussi voisins que le nickel et le cobalt, il existe des différences profondes par rapport à la puissance des agents d'oxydation. On ne peut donc songer à faire une classification générale des oxydants d'après un ordre déterminé qui serait invariable pour tous les cas semblables. En apparence cet ordre devrait dépendre de la nature de la substance qu'il s'agit d'oxyder, et il faut une certaine adaptation pour le corps oxydant et réducteur. C'est un fait qui est connu en chimie organique, mais au sujet duquel il importait, à mon avis, de donner quelques développements.

Amsterdam, Avril 1905.

Laboratoire de chimie de l'Université.

Sur quelques dérivés de l'isopropanol trichloré 1.1.1 [1]).

PAR *M.* LOUIS HENRY.

A. — ÉTHERS HALOÏDES (Cl, Br).

Dans son mémoire sur l'isopropanol trichloré 1.1.1 [2]), le Père VITORIA rapporte les diverses tentatives, restées malheureusement infructueuses, qu'il a faites pour obtenir les éthers haloïdes de ce remarquable composé.

Les éthers haloïdes constituent un groupe important parmi les dérivés des alcools. Présumant que l'auteur, malgré sa bonne volonté, ne serait à même de reprendre ses recherches qu'après un temps que les circonstances rendraient peut-être bien long, j'ai tenu à combler cette lacune regrettable dans l'histoire de cet alcool si intéressant à divers titres. J'y ai réussi dans une certaine mesure.

Le Père VITORIA a déjà fait connaître que le trichlorure de phosphore réagit intensément sur l isopropanol trichloré $CCl_3—CH(OH)—CH_3$. Me souvenant de la netteté avec laquelle les corps halogènes, Cl et Br, réagissent sur les dérivés mono-oxy-alkylés $Cl_2P.OC_nH_{2n+1}$, résultant de l'action de PCl_3 sur les alcools primaires, j'ai cru trouver dans cette belle réaction, imaginée par MENSCHUTKIN [3]), une

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 3, pp. 101—121, 1905.

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1904, pp. 1087—1123. — Ce Recueil, T XXIV, p. 265.

[3]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CXXXIX, p. 143, année 1866

méthode propre à fournir les éthers haloïdes, vainement cherchés jusque-là. L'expérience a pleinement répondu à mes prévisions.

Parmi les produits de l'action de PCl_3 sur l'isopropanol trichloré se trouve un composé analogue à celui qu'a fait connaître autrefois Menschutkin, $Cl_2P.OC_2H_5$, pour l'alcool éthylique. Il résulte de l'action de molécules égales du chlorure phosphoreux et de l'alcool isopropylique trichloré, avec départ de HCl

$$Cl_2PCl + HO-CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix} = HCl + Cl_2P.OCH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Ce corps est assez malaisé à dénommer; je l'appellerai le „bichloro-phosphite d'oxy-isopropyle trichloré 1. 1. 1."

Ce composé qui est nettement défini, se présente sous forme d'un liquide incolore, limpide, quelque peu épais. Sa densité à 20° est égale à 1.5870.

Il bout à 140° sous la pression de 70 millimètres et à 223°—224° sous celle de 758 millimètres [1]).

Ce corps ne fume pas ou très faiblement au contact de l'air ordinaire. Il tombe au fond de l'eau, où il se décompose rapidement en se transformant en acides HCl et phosphoreux, en même temps que l'alcool isopropylique trichloré est régénéré. Cette réaction permet de contrôler la composition de ce dérivé compliqué: elle a fourni 26.22 % de chlore phosphoreux, alors que la formule indiquée en demande 26.84.

Chauffé en vase clos avec une solution d'éthylate sodique, ce corps abandonne tout son chlore sous forme de chlorure. On a trouvé ainsi qu'il en renferme au total 62.52 %, alors que la formule en demande 63.27.

---

[1]) Le dérivé mono-oxypropylique normal $Cl_2P-OC_3H_7$ bouillant à 143°—145°, le chiffre indiqué pour le dérivé isopropylique tri-chloré 1.1.1 est approximativement celui que l'on peut théoriquement lui assigner.

L'action des corps halogènes sur cet éther chlorophosphoreux est particulièrement intéressante.

Le chlore et le brome réagissent vivement et dès la température ordinaire en déterminant un échauffement considérable.

$$Cl_2P.O.CH<^{CCl_3}_{CH_3} + X_2 = {}^{Cl_2}_{X}>PO + XCH<^{CCl_3}_{CH_3}.$$

Il en résulte un composé oxyphosphorique, PCl_3O ou PCl_2BrO, et un éther haloïde de l'isopropanol trichloré. On ne s'est pas arrêté à isoler l'oxy-chlorure ou l'oxy-chlorobromure de phosphore formé dans ces conditions. Pour les détruire, le produit direct de la réaction a été versé dans l'eau qui laisse, sous forme d'une huile lourde insoluble, le dérivé éthéré trichloro-isopropylique formé.

Chlorure d'isopropyle trichloré $CCl_3—CHCl—CH_3$.

Ce corps constitue un liquide incolore, limpide et mobile, insoluble dans l'eau.

Sa densité à 20° est égale à 1.473.

Il bout sous la pression de 760 millimètres à 152°—153°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de V. Meyer, a été trouvée égale à 6.32.

Substance	0gr1688
Volume d'air déplacé dans le bain d'air vers 180°	22cc8
Température	16°
Pression barométrique	743mm
Tension de la vapeur d'eau	13mm5

La densité calculée est 6.29.

L'indice de réfraction a été trouvé 1.4867, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire 35.48, alors que la théorie exige 35.699.

Ce composé se congèle dans la neige carbonique arrosée d'éther en une masse fondant à —65°.

On y a trouvé 78.43 et 78.61 % de chlore, alors que la formule correspond à 78.02 %.

Ce composé constitue le chlorure complet de l'acide chloro-propionique $H_3C—CHCl—CO(OH)$. Le chlorure ordinaire $H_3C—CHCl—C<^{O}_{Cl}$ de cet acide bout, selon mes déterminations, à 109°—110°, sous la pression de 744 millimètres [1]). Le remplacement de Cl_2 par O dans le composant CCl_3, détermine donc ici un abaissement dans le point d'ébullition d'environ 42°.

On remarquera qu'il y a une différence approximativement du même ordre entre le propylène trichloré 1. 1. 1., dont il sera question plus loin, et le chlorure d'acryle $CH_2=CH—COCl$

$$\left.\begin{array}{ll} CH_2=CH—CCl_3 & \text{Éb. } 115^\circ \\ CH_2=CH—C<^{O}_{Cl} & \text{— } 75^\circ \end{array}\right\} -40^\circ \text{ [2])}.$$

Bromure d'isopropyle trichloré $CCl_3—CHBr—CH_3$.

Ce corps constitue, comme le précédent, un liquide incolore, mobile, faiblement odorant, insoluble dans l'eau. Il se conserve sans altération extérieurement apparente, dans les conditions ordinaires.

Sa densité, à l'état liquide, à 20° est égale à 1.775.

Il bout, sous la pression de 766 millimètres, à 171°—172°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Hofmann, a été trouvée égale à 7.821.

Pression barométrique	762mm
Substance	0gr0662
Mercure soulevé	650mm
Tension de la vapeur.	112mm
Volume de la vapeur.	74cc2
Température	185°

---

[1]) Comptes rendus, t. C, page 114, année 1885.

[2]) Moureu, Annales de chimie et de physique, t. II, p. 161.

La densité calculée est 7.826.

Ce corps a été chauffé en vase clos avec de l'éthylate sodique dans l'alcool. On y a trouvé ainsi 83.01 et 82 90 % de chlore et de brome réunis, alors que la formule en demande 83.35 %.

On observe entre les points d'ébullition de ces deux éthers haloïdes des différences du même ordre que celles que l'on observe entre les dérivés correspondants de l'éthanol trichloré $Cl_3C—CH_2(OH)$.

Cl_3C	Eb	130° [1])	Cl_3C	Eb.	152°
$H_2C—Cl$			H_2CBr.		

Différence + 22°.

Cl_3C	Eb.	152°	Cl_3C	Eb.	172°
$HC—Cl$			$HCBr$		
H_3C			H_3C		

Différence + 20°.

On peut remarquer également que des différences concordantes existent entre les dérivés correspondants en C_2 et en C_3; la méthylation du composant $H_2C.X$, devenant HCX, détermine une élévation d'environ 20° dans le point
CH_3
d'ébullition.

Je ferai encore remarquer la régularité que l'on observe entre les différences des points d'ébullition des divers dérivés chlorés du chlorure d'éthyle $H_3C—CH_2Cl$ dans le composant $H_3C—$ et de ceux des dérivés correspondants du chlorure d'isopropyle $H_3C—CHCl\ CH_3$.

---

[1]) Staedel, Bericht, etc., t. XV, p. 2563.

Dérivés en C_2.		Dérivés en C_3.	
CH_3	Eb. 12°	CH_3	Eb. 36°
|		|	
CH_2Cl		$CHCl$	
		|	
		CH_3	

Différence + 24°.

CH_2Cl	Eb. 84°	CH_2Cl	Eb. 98°
|		|	
CH_2Cl		$CHCl$	
		|	
		CH_3	

Différence + 14°.

$CHCl_2$	Eb. 114°	$CHCl_2$	Eb. 132° [1])
|		|	
CH_2Cl		$CHCl$	
|		|	
		CH_3	

Différence + 18°.

CCl_3	Eb. 130°	CCl_3	Eb. 152°
|		|	
CH_2Cl		$CHCl$	
		|	
		CH_3	

Différence + 22°.

On voit de suite la différence qu'exerce, sur la volatilité des composés en question, la nature du composant C associé au composant CH_2Cl qui est l'objet de la méthylation en devenant $CHCl$.

B. — Réaction de PCl_3 et PCl_5.

1° Trichlorure de phosphore PCl_3. — La réaction du trichlorure de phosphore sur des alcools, dans le but d'obtenir des éthers haloïdes, a été réalisée depuis longtemps. Au point de vue qui m'occupe en ce moment, dans

[1]) Herzfelder, Berichte, etc., t. XXVI, pp. 1258, 2434.

sa forme incomplète et formant des éthers chlorophosphoreux, elle a d'abord été signalée par MENSCHUTKIN en 1866 [1]). Plus tard, en 1897, elle a été étudiée d'une manière plus approfondie et différenciée suivant les alcools de diverse nature par un autre chimiste russe, A. JAROSCHENKO [2]). Cet auteur a constaté:

1° Qu'avec les alcools primaires, on obtient principalement, comme MENSCHUTKIN l'avait déjà indiqué, un dérivé bichloro-phosphoreux $Cl_2P—OC_nH_{2n+1}$;

2° Qu'avec les alcools secondaires, PCl_3 agit surtout comme déshydratant pour donner un hydrocarbure à liaison éthylénique; ainsi en est-il avec l'alcool isopropylique dont environ 83 % se transforment en propylène $H_2C=CH—CH_3$;

3° Qu'avec les alcools tertiaires, on obtient presque quantitativement, comme il fallait d'ailleurs s'y attendre, un éther chlorhydrique $—\overset{|}{\underset{|}{C}}Cl$ [3]). On va voir que la règle synthétique énoncée par JAROSCHENKO ne s'applique pas tout à fait à l'isopropanol trichloré, en sa qualité d'alcool secondaire.

L'action de PCl_3 sur l'isopropanol trichloré a été réalisée à différentes reprises, suivant des proportions diverses, à molécules égales, ou bien trois molécules d'alcool pour deux de chlorure, parfois sur des quantités assez notables de matière. La marche de la réaction a toujours été, comme son résultat final, à peu près la même.

Je décrirai une de ces multiples opérations. 40 grammes d'isopropanol trichloré ont été mis en réaction, dans la

---

[1]) Liebig's Annalen, etc., t. CXXXIX, pp. 347 et suiv.

[2]) Chemisch Centralblatt, 1897, t. II, p. 334.

[3]) Sous ce rapport, les alcools tertiaires se comportent, vis-à-vis de PCl_3, comme les acides $—C<^{O}_{OH}$. On voit combien la présence de l'hydrogène fixé sur le composant carbo-hydroxyle $—\overset{|}{\underset{|}{C}}—OH$ influe puissamment sur le sens de la réaction quant à ses produits définitifs.

proportion de trois molécules d'alcool pour deux de trichlorure. L'alcool solide se dissout dans le trichlorure en déterminant un abaissement notable dans la température. La réaction s'établit d'elle-même et il se dégage du gaz acide chlorhydrique, paisiblement. On a chauffé doucement le mélange en dessous d'un réfrigérant en spirale. L'opération cette fois a duré environ trois heures; tout dégagement gazeux avait cessé. Le liquide renfermé dans le ballon était resté homogène.

On a soumis toute la masse à une première distillation sous une pression de 236 millimètres. La distillation a commencé vers 80°; le thermomètre s'est élevé successivement pour rester fixe entre 180° et 190° pendant un certain temps. Puis il a repris sa marche ascensionnelle, pour rester de nouveau fixe à 260°—270°, où une bonne partie du liquide a passé. A la fin, il y a eu décomposition de la petite quantité restante.

La première portion introduite dans l'eau a subi une légère décomposition, due sans doute à du trichlorure de phosphore non altéré. Il est resté un liquide huileux, insoluble et plus dense que l'eau, qui, après dessiccation à l'aide du chlorure calcique, a bouilli entre 110° et 115°. Ce corps n'est autre chose que du propylène trichloré 1. 1. 1. $Cl_3C . CH = CH_2$, le même qui se produit si nettement dans l'action de P_2O_5 sur l'isopropanol trichloré [1]). Cette constatation doit être notée: elle prouve que, dans cette circonstance, le PCl_3 s'est comporté comme un agent déshydratant, vis-à-vis de l'isopropanol lui-même, selon la règle formulée par Jaroschenko. Je reviendrai plus loin sur ce produit.

La seconde et la troisième portion du liquide distillé ont été soumises à une seconde distillation sous une pression de 25 millimètres. La portion médiane, qui avait d'abord

---

[1]) Voir le mémoire du Père Vitoria: Sur l'isopropanol trichloré, cité plus haut.

passé de 180° à 190°, a passé cette fois vers 130°. C'est le bichloro-phosphite d'isopropanol trichloré $Cl_2P.OCH<^{CCl_3}_{CH_3}$, dont je me suis déjà occupé précédemment.

La dernière portion recueillie de 260° à 270° a distillé dans ces conditions nouvelles, sous la pression de 25 millimètres, vers 210°. Ce corps répond à la formule $ClP.\left(O.CH<^{CCl_3}_{CH_3}\right)_2$ et constitue un monochloro-phosphite d'isopropanol trichloré.

C'est un liquide assez épais, qui se décompose doucement au contact de l'eau en régénérant finalement l'alcool isopropylique trichloré. La titration de l'acide chlorhydrique formé dans ces conditions a indiqué 9.57 % de chlore actif; la formule indiquée plus haut correspond, pour ClP—, à 9.06 %.

L'alcool éthylique décompose vivement ce produit et il se dégage de l'acide chlorhydrique. On a chauffé la masse alcoolique à l'ébullition pendant une demi-heure environ; on l'a alors introduite dans l'eau: il s'est séparé une couche huileuse insoluble qui, soumise à la distillation, a passé à 160°—162° et qui s'est solidifiée au contact d'une parcelle d'isopropanol trichloré en une masse cristalline fusible à 50°. C'est par conséquent de l'alcool trichloré primitif que l'alcool ordinaire aura expulsé vis-à-vis du composant phosphoreux ClP—.

Il est vraisemblable que la dernière portion du produit brut qui, lors de la première rectification, s'est décomposée, était constituée par l'éther phosphoreux trichloro-isopropylique $P\left(OCH<^{CCl_3}_{CH_3}\right)_3$ lui-même. On peut donc admettre, ce me semble, que le trichlorure de phosphore PCl_3, au contact de l'isopropanol trichloré, se comporte de deux manières distinctes:

a) Pour une faible part, comme agent de déshydratation pour produire du propylène trichloré $CCl_3—CH=CH_2$.

b) Pour la plus grande partie, pour former des dérivés phosphoreux, par l'échange de Cl contre $O.CH<^{CCl_3}_{CH_3}$, une fois, deux fois, ou même trois fois. Parmi ces dérivés, on peut regarder celui de la première substitution ou le bichloro-phosphoreux $Cl_2P.O.CH<^{CCl_3}_{CH_3}$ comme constituant le produit principal. Dans une opération où 35 grammes d'alcool trichloré avaient été mis en réaction, on a retiré environ 25 grammes de cet éther monoalcoolique.

C'est le moment de revenir encore, une dernière fois, sur ce dérivé si important au point de vue qui m'a occupé. J'ai déjà dit que les corps halogènes, chlore et brome, réagissent avec une grande intensité sur cet éther bichloro-phosphoreux. Or cette réaction s'accompagne d'un abondant dégagement de gaz acide halogéné, HCl ou HBr. Elle a pour résultat la formation d'un éther haloïde, $H\overset{|}{\underset{|}{C}}—Cl$ ou $H\overset{|}{\underset{|}{C}}.Br$, mais cet éther ne peut pas être le composé carboné formé selon l'équation

$$Cl_2P.O.CH<^{CCl_3}_{CH_3} + XX = {}^{Cl_2}_{X}>PO + XHC<^{CCl_3}_{CH_3}.$$

Sa formation ne comporte, en effet, aucun dégagement gazeux acide; celui-ci ne peut provenir que de l'éther haloïde lui-même dont il faut admettre, au moment de sa formation, le dédoublement partiel en hydracide HX et en propylène trichloré $CCl_3—CH=CH_2$.

Le fait est que le produit brut de la réaction du chlore ou du brome sur le bichloro-phosphite isopropylique fournit une notable quantité, parfois la moitié d'un produit passant avant 140° et qui se constitue en grande partie de propylène trichloré $CCl_3—CH=CH_2$. Il m'est assez difficile ou plutôt impossible d'indiquer la cause de ce dédoublement. Ces éthers haloïdes, comme l'isopropanol trichloré lui-même, renferment un atome de carbone asymétrique

$$\begin{array}{c} CCl_3 \\ | \\ H.C.X \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

et, à ce titre, peuvent exister sous deux variétés stéréo-isomères. L'une de ces variétés d'éther haloïde $\begin{array}{c} | \\ HC.X \\ | \end{array}$ serait-elle peut-être moins stable que l'autre ou même dénuée de stabilité?

Au cours des diverses opérations qui ont été faites pour obtenir ces éthers haloïdes, chlorhydrique et bromhydrique, on a recueilli une quantité appréciable de propylène trichloré. Les propriétés que l'on a constatées dans ce corps correspondent parfaitement à celles qui ont été reconnues dans le produit direct de la déshydratation de l'isopropanol trichloré par l'anhydride phosphorique [1]).

C'est aussi un liquide incolore, mobile, d'une forte odeur suffocante, insoluble dans l'eau. A 20°, sa densité est égale à 1.369.

Il bout sous la pression ordinaire à 114°—115°. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 4.95 dans l'appareil de Hofmann.

Substance	0gr0394
Pression barométrique. . .	754mm
Mercure soulevé	664mm
Tension de la vapeur . . .	90mm
Volume de la vapeur . . .	71cc
Température	100°

La densité calculée est 5.03.

Son indice de réfraction a été trouvé égal à 1.48225, ce qui correspond à 30.32 pour le pouvoir réfringent moléculaire, alors que, selon la formule, ce devrait être 30.557.

---

[1]) Voir Sur l'isopropanol trichloré 1. 1. 1; par Éd. Vitoria S. J. (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [Classe des sciences], 1904, pp. 1105 et suiv.; Ce Recueil t. XXIV, p. 265.]

Ce corps se congèle aisément en cristallisant dans un mélange de neige carbonique et d'éther; la masse fond vers —50°--55°.

Dans le but d'obtenir le chlorure d'isopropyle trichloré $ClCH < \begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, on a fait agir une fois le penta-chlorure $SbCl_5$ sur le bromure $BrCH < \begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ et l'on a recueilli un produit solide cristallin que sa composition et ses propriétés identifient avec le produit direct de l'addition du chlore au propylène trichloré, c'est-à-dire le propane penta-chloré $CCl_3—CHCl—CH_2Cl$.

Ce corps se sublime aisément et fond, en tube capillaire, à 178°. Son poids moléculaire, déterminé cryoscopiquement dans l'acide acétique, a été trouvé égal à 216.2, moyenne de trois déterminations concordantes, alors que la formule $C_3H_3Cl_5$ correspond à 216.5. On y a trouvé enfin 81.53 et 81.43 % de chlore, alors que la formule en demande 81.98 %.

Dans les conditions où ces réactions ont été opérées, l'origine du propylène trichloré $CCl_3—CH = CH_2$ est donc double:

a) Elle se rattache à l'action déshydratante directe de PCl_3 sur l'isopropanol trichloré;

b) Elle dérive pour une part plus considérable de l'action de Cl_2 ou Br_2 sur le bichloro-phosphite $Cl_2P . OCH < \begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix}$.

2° *Pentachlorure de phosphore* — Je rappellerai à cette occasion l'intéressant mémoire de Wichelhaus concernant l'action de PCl_3, PCl_5 et $OPCl_3$ sur les alcools [1]).

Après les indications déjà données dans le mémoire du P. Vitoria, je ne rapporterai ici que deux essais de réaction faits dans d'autres conditions que celles où il a opéré.

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, Supplementband VI, pp. 257 et suiv., année 1868.

a) Isopropanol trichloré dissous dans la pétroléine (éb. vers 40°). On a fait tomber peu à peu la solution de l'alcool, 40 grammes, dans la pétroléine sur 52 grammes de pentachlorure La réaction est lente, il se dégage de l'acide chlorhydrique gazeux. Il se forme un produit liquide, huileux, épais, et il reste une quantité considérable de pentachlorure non attaqué. Le fait s'explique. On va voir par l'exposé suivant qu'une seule molécule de PCl_5 a réagi sur trois molécules d'alcool; selon les proportions, 40 grammes d'isopropanol trichloré n'exigent que 17 grammes environ de pentachlorure.

De la pétroléine, on peut retirer, par la distillation, une certaine quantité de propylène trichloré $Cl_3C.CH=CH_2$, bouillant vers 115°.

La molécule du pentachlorure PCl_5 a donc agi comme déshydratant sur l'alcool pour le transformer en son hydrocarbure, elle-même se transformant en $OPCl_3$.

Cet oxy-chlorure, réagissant à son tour sur l'alcool isopropylique trichloré, le transforme en chloro-phosphate bi-isopropylique trichloré

$$OP<\begin{matrix}Cl\\ \left(O.CH<\begin{matrix}CCl_3\\ CH_3\end{matrix}\right)_2\end{matrix}.$$

C'est le produit épais et visqueux signalé plus haut. Sous l'action de l'eau, son chlore se transforme en acide chlorhydrique, du moins le chlore phosphorique du composé $OP<Cl$. On a trouvé ainsi dans ce composé 8.56 % de cette sorte de chlore, alors que, d'après la formule indiquée il en faudrait 8.71.

Cet éther chloro phosphorique se dissout dans l'éther ordinaire; mais après quelque temps, cette solution laisse se précipiter une poudre grenue qui, abandonnée au-dessus de l'acide sulfurique ou au contact de l'eau, reprend l'aspect primitif du composé, c'est-à-dire constitue une masse épaisse et visqueuse. Je regarde ce composé cristallin comme résul-

tant de l'addition de l'éther à l'éther chloro-phosphorique lui-même. Cela étant, et tenant compte en même temps de la solubilité du gaz chlorhydrique dans l'éther, je m'explique ce qui se passe alors que l'on fait réagir l'isopropanol trichloré, dissous dans l'éther, sur le chlorure phosphorique. L'addition successive de la solution éthérée au pentachlorure paraît ne déterminer aucune réaction extérieurement appréciable: on ne constate aucun échauffement et le dégagement de gaz chlorhydrique est insignifiant; mais au bout d'un certain temps, assez long, il se forme au sein du liquide le même précipité grenu que celui dont j'ai relaté plus haut la formation.

Sous l'action de l'eau, et plus rapidement sous l'action de la vapeur d'eau à chaud, l'éther chloro-phosphorique

$$OP\left\langle\begin{matrix}Cl\\ \left(OCH<\begin{matrix}CCl_3\\ CH_3\end{matrix}\right)_2\end{matrix}\right.$$

se transforme, à la suite de l'élimination de Cl sous forme de HCl et de son remplacement par —OH, en phosphate bi-alcoolique $(HO).PO.\left(OCH<\begin{matrix}CCl_3\\ CH_3\end{matrix}\right)_2$. Celui-ci constitue dès l'abord une masse fort épaisse qui, à la longue, se prend en un magma cristallin. Chauffé en vase clos avec une solution alcoolique d'éthylate sodique, ce corps abandonne son chlore sous forme de chlorure. On a trouvé ainsi dans ce composé si complexe 54.16 % de chlore, alors que la formule en demande 54.76.

On voit par là que, malgré l'aspect extérieur si peu intéressant des corps qu'elle fournit, la réaction de PCl_5 méritait de n'être pas passée sous silence.

C. — Méthylal isopropylique hexachloré symétrique.

Les dérivés haloïdes bisubstitués de l'alcool isopropylique, tels que la dichlorhydrine, la chloro-bromhydrine glycérique, etc, $(HO)CH<\begin{matrix}CH_2Cl\\ CH_2Cl\end{matrix}$, $(HO)CH<\begin{matrix}CH_2Cl\\ CH_2Br\end{matrix}$, etc., forment

avec l'oxyde de méthylène des méthylals solides, de la formule générale

$$H_2C\begin{cases} O.CH<\begin{matrix}CH_2X\\CH_2X'\end{matrix} \\ O.CH<\begin{matrix}CH_2X\\CH_2X'\end{matrix}\end{cases},$$

remarquables par leur aptitude extraordinaire à former des cristaux bien constitués [1]).

J'avais pensé que l'alcool propylique trichloré $(HO)CH<\begin{matrix}CH_3\\CCl_3\end{matrix}$ déterminerait également un composé du même genre, apte aussi à prendre l'état cristallin. L'expérience n'a confirmé qu'en partie cette prévision; on va voir combien les analogies les mieux établies en apparence démentent parfois les inductions les plus légitimes [2]).

Le poly-oxyméthylène $(H_2C=O)_n$ se combine aisément avec l'isopropanol trichloré en présence de quelques fragments de $ZnCl_2$. On a opéré sur 4 grammes de méthanal polymérisé et 41 grammes d'isopropanol trichloré. Après quelque temps d'une caléfaction légère, la combinaison est réalisée et l'on constate la formation d'une certaine quantité d'eau.

Le produit est distillé sous pression raréfiée; il passe à 203°—205° sous une pression de 70 millimètres.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1904, pp. 1161—1171.

[2]) Je fais remarquer à cette occasion que la présence de l'hydrogène, fixé sur le carbone, détermine fréquemment dans les corps l'aptitude à prendre l'état solide, en élevant leur point de fusion, alors que le remplacement de cet élément par Cl ou d'autres éléments ou groupements d'éléments négatifs abaisse celui-ci. J'en citerai un cas fort intéressant. Le méthin-tricarbonate d'éthyle $HC—(CO.OC_2H_5)_3$, éb. 265°, est solide et fond à 29°—30°, alors que son dérivé chloré $ClC—(CO.OC_2H_5)_3$ est liquide à la température ordinaire, quoique bouillant à une température plus élevée d'une dizaine de degrés.

Je me propose de revenir dans une communication spéciale sur ce fait que son apparente étrangeté rend bien remarquable.

On y a trouvé 62.91 % de chlore, alors que la formule $H_2C-\left(O.CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2$ en demande 63.10.

Son poids moléculaire, déterminé par la cryoscopie dans l'acide acétique, a été trouvé égal à 331.6 et 334.5, alors que le poids moléculaire calculé est 339.

Le méthanal isopropylique hexachloré symétrique

$$H_2C\begin{cases}O-CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\\O-CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\end{cases}$$

constitue un liquide incolore, épais et visqueux, fort odorant, d'une saveur amère, insoluble dans l'eau.

Sa densité à 20° est égale à 1.481. Son indice de réfraction a été trouvé égal à 1.4993, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire 67.25, alors que le calcul conduit à 67.37.

A la température de —80°, il ne s'est pas encore congelé. Il bout sous la pression de 750 millimètres à 290°. C'est le point d'ébullition que lui assigne l'analogie

$$\left.\begin{matrix}(HO)CH<\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix} & \text{Eb. } 128^\circ\\(HO)CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix} & \text{Eb. } 160^\circ\end{matrix}\right\}+32^\circ$$

$$H_2C\begin{cases}O-CH<\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}\\O-CH<\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}\end{cases}\qquad \text{Eb. } 227^\circ-228^\circ$$

$$H_2C\begin{cases}O-CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\\O-CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\end{cases}\qquad \text{Eb. } 290^\circ$$

$$227^\circ+2\times32=291^\circ.$$

Alors que le méthanal isopropylique bichloré symétrique

$$H_2C\begin{cases} O-CH<\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix} \\ O-CH<\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3,\end{matrix}\end{cases}$$

poids moléculaire 201, renferme 35.32 % de chlore, le méthanal hexachloré

$$H_2C\begin{cases} O-CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix} \\ O-CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\end{cases}$$

du même genre, poids moléculaire 339, en renferme 63.10 %.

On voit combien la présence de H fixé sur C est puissante pour déterminer dans les corps l'aptitude à prendre l'état solide.

Ce corps, qui renferme dans sa molécule une quantité de chlore considérable, double de celle que renferme moléculairement l'isopropanol trichloré $(HO)C<\begin{matrix}CH_3\\CCl_3\end{matrix}$, jouit peut-être de propriétés hypnotiques remarquables.

Les expériences que je viens de rapporter ont été réalisées avec de l'isopropanol trichloré 1. 1. 1 $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$ que les directeurs de la grande fabrique Bayer et Co., d'Elberfeld, MM. Duisberg et Fischer, ont bien voulu mettre à ma disposition. Il m'est agréable de leur exprimer ici tous mes remerciements pour leur libéralité.

Je tiens à constater également que la partie expérimentale de ces recherches est due à mon assistant, M. Auguste de Wael, dont j'ai déjà eu à louer, à diverses reprises, le zèle et l'habileté.

Sur quelques composés se rattachant à l'acide caproïque normal [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

L'étude attentive des séries homologues permettra d'établir sur une base solide, au point de vue objectif, les relations, tant de l'ordre physique que de l'ordre chimique, qui existent entre la composition et les propriétés dans les multiples composés du carbone. Pour atteindre à ce but, cette étude nécessite l'inscription, dans les catalogues de la chimie descriptive, des combinaisons diverses, au point de vue fonctionnel, que l'on doit s'attendre à rencontrer aux divers étages de la série de carburation et, à chacun de ces étages, des isomères nombreux que permet de prévoir la structure intime des hydrocarbures, qui, au point de vue systématique, peuvent en être regardés comme les points de départ. Sous ce rapport, il reste, je ne dirai pas beaucoup, mais énormément à faire dans tous les groupes, à commencer par celui des composés aliphatiques saturés qu'une observation superficielle pourrait faire regarder comme si complet et si riche. Non seulement des lacunes en grand nombre existent dans les séries des composés homologues ou isomères qui le constituent, mais, chose plus regrettable, puisque l'erreur entraîne

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n° 4, pp. 158—177, 1905.

à des conséquences plus fâcheuses encore que la simple ignorance, on constate qu'à des corps nombreux, on a attribué des propriétés qu'il n'est pas possible, au point de vue des analogies les mieux fondées de ne pas regarder comme évidemment éloignées de la rigoureuse exactitude et même absolument fausses. Je tiens à ajouter que ceux-là seuls qui ignorent les difficultés du travail expérimental en chimie, pourraient s'étonner de cet état de choses ou en faire un reproche à la science elle-même et aux observateurs qui sont à son service.

C'est par conséquent faire œuvre utile, au point de vue scientifique, de combler ces lacunes en appelant à l'existence des corps inconnus et de faire disparaître ces erreurs en déterminant, avec précision et exactitude, les notes principales du signalement des espèces chimiques mal ou imparfaitement connues.

Ce sont des considérations de ce genre qui m'engagent à mettre au jour successivement, par fragments détachés, les résultats de travaux divers effectués dans mon laboratoire.

Je commencerai aujourd'hui par faire connaître certaines combinaisons qui se rattachent directement à l'acide aproïque normal $CH_3—(CH_2)_4—CO(OH)$, dont on s'est occupé récemment, à l'occasion d'autres recherches.

La fermentation dite butyrique, des sucres et des hydrates de carbone C_6 en général, constitue une source abondante, non seulement d'acide butyrique normal $C_4H_8O_2$, mais aussi d'acide caproïque $C_6H_{12}O_2$ éb. 204° [1]). On sait que la véritable nature de l'acide en C_6,

[1]) Il est bien remarquable que, dans cette opération, il se forme exclusivement des acides gras $C_nH_{2n}O_2$ à nombre pair d'atomes de carbone, les acides acétique $C_2H_4O_2$, butyrique $C_4H_8O_2$ et caproïque $C_6H_{12}O_6$ normaux. Il ne paraît pas que l'on puisse extraire du mélange acide, produit de cette fermentation, des corps plus riches en carbone que C_6. Ce fait, comme celui de la nature de la chaîne carbonée de ces acides, trouve sa raison d'être et son explication dans la nature même des composés C_6 ou $(C_6)_n$ soumis à l'action du ou des ferments butyriques.

qui se forme dans ces conditions, a été déterminée avec précision et certitude dans un travail magistral de M. Lieben, travail déjà ancien puisqu'il remonte à 1877 [1]).

Ayant eu à purifier d'assez notables quantités d'acide butyrique brut, ou presque brut, on a recueilli sans peine, à la suite de quelques distillations, une quantité appréciable d'acide caproïque normal qui a été utilisée sans tarder.

A. — Nitrile caproïque normal $CN—(CH_2)_4—CH_3$ [2]).

On obtient aisément ce composé par la déshydratation de l'amide caproïque $H_3C—(CH_2)_4—CO(NH_2)$ par l'anhydride phosphorique P_2O_5.

23 grammes d'amide [3]), soit $^2/_{10}$ de molécule, ont été mélangés à 35 grammes d'anhydride phosphorique. La réaction s'établit déjà à froid et la masse se liquéfie. Après l'avoir légèrement chauffée pendant quelque temps, on la soumet à la distillation, sous pression raréfiée. Il passe un liquide d'une blancheur et d'une limpidité parfaites. Le rendement de l'opération est d'environ 70 %. Le produit ainsi obtenu est d'une pureté remarquable. On y a trouvé 14.33 et 14.30 % d'azote, alors que la formule en demande 14.43.

Le nitrile caproïque constitue un liquide incolore, mobile, d'une agréable odeur, quelque peu rance toutefois, d'une saveur sucrée et piquante.

Il est insoluble dans l'eau qu'il surnage. Sa densité à 20° est égale à 0.8093.

L'éther, l'alcool, etc., le dissolvent aisément.

---

[1]) Ad. Lieben et G. Janecek, Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXXVII, pp. 126 et suiv.

[2]) Voir plus loin, à l'occasion du nitrile en C_7, l'historique de ce corps.

[3]) Provenant de l'action du chlorure brut — de $[H_3C—(C_2H)_4—CO(OH)_5] + PCl_3$ — sur l'ammoniaque aqueuse concentrée.

Son indice de réfraction, déterminé dans l'appareil de Pulfrich, a été trouvé égal à 1.41154; d'où l'on déduit pour le pouvoir réfringent moléculaire 29.77, alors que le calcul correspond à 29.72.

Ce corps bout fixe à 162°—163°, sous la pression de 750 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Ce point d'ébullition est celui que lui assigne l'analogie; les nitriles normaux $CH_3—(CH_2)_n—CN$ en C_4, C_5 et C_6 forment ainsi une série régulière.

$CH_3—CH_2—CH_2—CN$	Eb. 118°	> 22°
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CN$	Eb. 140°	> 22°
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CN$	Eb. 162°	

Le nitrile isocaproïque $(H_3C)_2—CH—CH_2—CH_2—CN$, produit synthétique dérivé de l'alcool amylique, bout à 154°—155°. Il existe ainsi un parallélisme régulier entre les dérivés nitriliques correspondants en C_5 et en C_6

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH—CH_2—CN$	Eb.	130°	10°
$H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CN$	—	140°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH—CH_2—CH_2—CN$	Eb.	154°	8°—9°
$H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CN$	—	162°—163°	

B. — Nitro pentane primaire et normal $H_3C—(CH_2)_3—CH_2(NO_2)$.

On sait que les dérivés halo-substitués des acides gras renfermant le composant —XHC—CO(OH) fournissent aisément, en perdant CO_2, les nitro-paraffines immédiatement moins carbonées, alors qu'on distillle la solution de leurs sels avec un azotite alcalin [1]). Ayant dû faire de l'acide

---

[1]) C'est le procédé de Kolbe pour la préparation du nitro-méthane $HC_3—NO_2$. M. V. Auger en a fait une heureuse application aux dérivés bromés, —CHBr—CO(OH), des acides plus carbonés que C_2. Voir Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXIII, p. 355 (année 1900).

α-bromo-caproïque $H_3C—(CH_2)_3—CHBr—CO(OH)$, dans le but d'arriver à l'aldéhyde valérique normale $CH_3—(CH_2)_3—CH = O$ en passant par l'acide oxy- $H_3C—(CH_2)_3—CH(OH)—CO(OH)$, on en a utilisé une partie pour obtenir le nitro-pentane normal et primaire $H_3C—(CH_2)_3—CH_2(NO_2)$, encore inconnu.

300 grammes d'acide caproïque α mono-bromé, saturés au préalable par du carbonate sodique et dissous dans l'eau, ont été distillés avec un léger excès de nitrite de sodium. Une grande partie de l'acide bromé a été transformée en acide oxy-, qui est resté en dissolution à l'état de sel sodique, et l'on a recueilli environ 30 grammes de nitro-pentane $C_5H_{11}—NO_2$, ce qui équivaut à un rendement d'environ 18 %.

On a trouvé dans ce produit, dûment purifié, après dessiccation par $CaCl_2$ et rectification, 11.73 et 11.97 % d'azote, alors que la formule en demande 11.96.

Le nitro-pentane normal et primaire $H_3C—(CH_2)_3—CH_2—(NO_2)$ constitue un beau liquide, mobile et limpide, incolore, stable et ne s'altérant pas dans les conditions ordinaires, d'une odeur rance et d'une saveur sucrée.

Sa densité à 20° est égale à 0.9475. Son indice de réfraction étant 1.4218, son pouvoir réfringent moléculaire trouvé est de 31.37, alors que la formule correspond à 31.79.

Sa densité de vapeur a été déterminée selon la méthode de V. Meyer.

Substance	0gr1096
Volume d'air expulsé.	23cc4
Température	10°
Pression barométrique	748mm.

Ce qui correspond à 3.84, alors que la densité calculée est 4.04.

Ce corps bout, sous la pression de 760 millimètres, à 172°—173°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur; à 88°—90° sous la pression de 64 millimètres.

Le pentane mono-nitré dichotomique $(H_3C)_2-CH-CH_2-CH_2(NO_2)$ bout à la température de 164° (Mousset) [1]. On voit qu'entre ces deux corps existe, quant à la volatilité, une parfaite concordance.

La même concordance existe à cet étage entre les dérivés nitrés et leurs isomères, les éthers nitreux, primaires, normaux et dichotomiques, quant à leur volatilité relative.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2(O.NO)$	Eb. 95°—96°	68°
. . . . . $-CH_2(NO_2)$	— 164°	
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(O.NO)$	Eb. 104° [2]	68°
. . . . . $-CH_2(NO_2)$	— 172°	

C. — Dérivés hexyliques normaux et primaires $H_3C-(CH_2)_4-CH_2X$.

M. Bouveault [3]) a fait connaître une méthode avantageuse de transformation — et même de préparation — des acides gras en leurs alcools. Elle consiste dans la réduction vive de leurs éthers $-CO(OC_2H_5)$, etc., ou de leurs amides $-CO(NH_2)$, par le sodium en présence d'alcools libres, tels que C_2H_5-OH, $C_5H_{11}-OH$, etc.

On a mis, dans mon laboratoire, avec grand succès cette méthode en pratique pour obtenir l'alcool hexylique normal et primaire, $H_3C-(CH_2)_4-CH_2-(OH)$.

Dans une première opération, 42 grammes de caproate d'éthyle dissous dans l'alcool éthylique anhydre ont fourni

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), année 1901, p. 625. — Ce Recueil t. XXI, p. 95. C'est le point d'ébullition que M. Brühl avait déjà attribué à ce composé.

[2]) Le nitrite d'amyle normal et primaire a été préparé par un de mes élèves, M. Pexsters. Il sera décrit dans un travail spécial sur l'alcool amylique $H_3C-(CH_2)_3-CH_2(OH)$.

[3]) L. Bouveault et G. Blanc, Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXXI, pp. 666 et suiv. (année 1904).

21 grammes d'alcool hexylique bouillant à 155°—156°. Il en aurait fallu recueillir 30 grammes. Le rendement est donc de 70 %. Une deuxième opération, faite sur une plus grande échelle, a donné le même rendement. Une condition essentielle du succès de ces opérations est que l'alcool employé soit complètement anhydre, afin d'éviter, autant que possible, l'empâtement des fragments du sodium [1]).

a) *Chlorure d'hexyle normal et primaire*
$H_3C—(CH_2)_4—CH_2Cl$.

Ce corps est peu connu aujourd'hui. M. Lieben l'a laissé presque complètement de côté dans son beau travail sur l'alcool hexylique primaire et normal, produit de l'hydrogénation de l'aldéhyde $CH_3—(CH_2)_4—CH=O$ [2]).

Pour l'obtenir de la manière la plus économique, on a mélangé l'alcool C_6 avec son volume d'acide HCl aq fumant où il se dissout en partie. Le liquide a été saturé d'acide HCl gazeux, et resaturé à froid après avoir été une première fois chauffé, en vase clos, au bain d'eau. Après une nouvelle caléfaction à 100°, l'éthérification a été regardée comme complète. Le produit formé constituait une couche supérieure surnageante qui, recueillie, a été desséchée par $CaCl_2$ et soumise à la rectification. Le rendement de l'opération approche de l'intégralité.

On a trouvé dans ce produit 29.08 % de chlore; la formule en demande 29.46.

Le chlorure d'hexyle normal et primaire ainsi

---

[1]) L'alcool éthylique destiné à ces réductions, débarrassé déjà autant que possible de toute eau par la chaux vive, a d'abord été soumis à l'action d'une certaine quantité de sodium, et dans cette solution étendue d'éthylate et d'hydroxyde sodiques, on a introduit une certaine quantité d'acétate d'éthyle anhydre. On arrive ainsi à se débarrasser de toute la soude caustique formée et en fin de compte de toute trace d'eau.

[2]) Ad. Lieben et G. Janecek, Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXXVII, p. 126 année 1877.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

formé $H_3C—(CH_2)_4—CH_2Cl$ constitue un liquide incolore, mobile, d'une agréable odeur éthérée, d'une saveur piquante, insoluble et plus léger que l'eau.

Sa densité à 20° est égale à 0.8720. Son indice de réfraction est 1.42441, d'où l'on déduit, pour le pouvoir réfringent moléculaire, 35.26, alors que la formule correspond à 34.66.

Il bout à 134°—135° sous la pression de 763 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Sa densité de vapeur a été déterminée par la méthode de V. Meyer.

Substance	$0^{gr}1014$
Volume d'air expulsé.	$19,9^{cc}$
Température	10°
Pression barométrique	748^{mm}.

Ces données correspondent à 4.20, alors que la densité calculée est 4.14.

b) *Mercaptan hexylique normal et primaire*
$H_3C—(CH_2)_4—CH_2(SH)$.

Il y a dans la série homologue des mercaptans primaires et normaux $CH_3—(CH_2)_n—CH_2(SH)$ une lacune regrettable: les termes en C_5 et en C_6 manquent.

Elle est comblée aujourd'hui [1]). Je ne m'occuperai ici que du mercaptan hexylique.

On a d'abord transformé en iodure le chlorure d'hexyle normal en le chauffant dans un appareil à reflux avec de

---

[1]) Un de mes élèves, M. Pexsters, a préparé le mercaptan pentylique $H_3C—(CH_2)_3—CH_2(SH)$, qui bout à 126°—127°.

Les séries des mercaptans primaire, secondaire, etc., sont intéressantes à étudier, au point de vue de la volatilité, par rapport à celles des alcools correspondants. Je m'occuperai de cet objet dans une communication prochaine. En ce moment, la série des mercaptans primaires et normaux $CH_3—(CH_2)_n—CH_2(SH)$ est complète depuis C_1 jusqu'à C_8 inclus, et celle des mercaptans secondaires et normaux $CH_3—(CH_2)_n—CH(SH)—CH_3$ le sera prochainement depuis C_3, son origine, jusqu'à C_8 inclus également.

l'iodure sodique sec en dissolution dans l'alcool méthylique. On a ainsi recueilli 21 grammes d'iodure hexylique C_6H_{13}—I, soit un dixième de molécule. Cet iodure a été introduit dans la solution alcoolique d'une quantité équivalente d'hydrosulfure potassique KSH; on a chauffé pendant quelque temps dans un appareil à reflux. Il s'est fait une abondante précipitation d'iodure potassique. Étendue d'eau, la liqueur laisse séparer une huile surnageante qui constitue l'hydrosulfure hexylique C_6H_{13}—SH. Recueillie et desséchée à l'aide de $CaCl_2$, cette huile a été soumise à la distillation. On recueille, en premier lieu, la portion qui passe de 145° à 152° et qui constitue la majeure partie du liquide. Soumise à une seconde distillation, cette portion a passé presque totalement vers 149° sous la pression de 768 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Le mercaptan hexylique normal et primaire ainsi obtenu CH_3—$(HC_2)_4$—CH_2(SH) constitue un liquide limpide, incolore, d'une odeur fort pénétrante, nauséabonde et désagréable au possible.

Sa densité à 20° est égale à 0.8486. Il est insoluble dans l'eau qu'il surnage. Il bout, sous la pression de 768 millimètres, à 149°—150°.

On y retrouve les propriétés habituelles et caractéristiques de cette classe de composés.

Le grand traité de Beilstein [1]) signale comme mercaptan hexylique normal le produit décrit en 1862 par Pelouze et Cahours [2]) comme bouillant à 145°—148°, résultant de l'action, sur la solution alcoolique de KHS, de l'hexane monochloré $C_6H_{13}Cl$, obtenu directement par le chlore sur l'hexane des pétroles américains. On sait que, dans ces conditions, les corps halogènes déterminent surtout des dérivés secondaires CH_3—$(CH_2)_3$—CHX—CH_3. Il est

[1]) T. I, p. 350.

[2]) Comptes rendus, t. LIV, p. 1241.

problable que ce mercaptan est le mercaptan secondaire proprement dit $CH_3-(CH_2)_3-CH(SH)-CH_3$, éb. 142°, qui a été fait directement quelques années plus tard, en 1865, par MM. E. Erlenmeyer et J.-A. Wanklyn [1]), à l'aide de l'iodure d'hexyle mannitique $CH_3-(CH_2)_3-CHI-CH_3$ sur le sulfhydrate potassique.

c) *Nitrite d'hexyle, normal et primaire*
$CH_3-(CH_2)_4CH_2(O.NO)$.

Cet éther a été préparé par la méthode de Witt.

L'alcool hexylique ne se dissout pas dans la solution aqueuse du nitrite sodique; on verse dans le liquide, par portions successives, de l'acide sulfurique étendu, en ayant soin de bien agiter. L'éther nitreux formé surnage. Recueillie, cette couche liquide a été desséchée à l'aide du nitrate calcique, puis soumise à la distillation.

Ce nitrite hexylique $H_3C-(HC_2)_4-H_2C.(O.NO)$ constitue un liquide légèrement jaunâtre, mobile.

Sa densité à 20° est égale à 0.8851. Son indice de réfraction est 1.40181, d'où l'on déduit, pour le pouvoir réfringent moléculaire, 35.96, alors que la formule correspond à 35.79.

Ce corps exhale une agréable odeur. Il est insoluble dans l'eau qu'il surnage.

Il bout, sous la pression de 774 millimètres, à 129°—130°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Au contact de l'alcool méthylique, il émet des vapeurs de nitrite de méthyle $H_3C.(O.NO)$, en même temps que l'alcool hexylique est régénéré. C'est la belle réaction signalée par G. Bertoni.

Comme tous les éthers nitreux, ce produit ne se conserve pas bien dans les conditions habituelles; il s'oxyde spontanément et devient acide.

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CXXXV, p. 150.

d) *Nitro-hexane primaire* $H_3C—(CH_2)_4—CH_2(NO_2)$.

Ce produit résulte de l'action de l'iodure d'hexyle $C_6H_{13}—I$ [1]) normal et primaire sur le nitrite d'argent $AgNO_2$. Ont été mis en réaction 63 grammes d'iodure et 55 grammes de nitrite, ce qui représente un excès d'environ 10 grammes.

Le nitrite pulvérulent est mis en suspension dans de l'éther; on ajoute petit à petit l'iodure, qui détermine après quelque temps une réaction modérée, suffisante toutefois pour maintenir l'éther en ébullition. On filtre et on lave à l'éther le précipité formé. Le liquide restant après l'expulsion de l'éther est soumis à la distillation. Le thermomètre s'élève lentement jusque vers 150°, où il se maintient pendant quelque temps stationnaire; ce qui passe jusque-là, c'est du nitrite d'hexyle, éb. 129°—130°, dont on peut retirer l'alcool hexylique par la méthode de Bertoni, action directe de l'alcool méthylique. Après, le thermomètre s'élève à 190°—198°, où tout passe. Vers 190°, le produit noircit quelque peu. On le soumet à une seconde distillation, et pour l'avoir d'un bel aspect, on le distille sous pression raréfiée; sous la pression de 75 millimètres, il passe à 112°.

L'analyse de ce composé a fourni le résultat suivant: azote trouvé: 10.34 et 10.30 %; la formule correspond à 10 68.

Le nitro-hexane $CH_3—(CH_2)_4—CH_2—(NO_2)$ ainsi obtenu est analogue au nitro-pentane que j'ai décrit plus

---

[1]) Cet iodure hexylique a été fait par la méthode ordinaire: réaction du phosphore rouge pulvérulent en présence de l'iode sur l'alcool hexylique légèrement aqueux. 105 grammes d'alcool hexylique pur ont été mis en réaction en un coup. On y ajoute la quantité nécessaire de Ph rouge, en poudre, puis après, petit à petit, l'iode en leger excès, et l'on chauffe au bain d'eau pendant quelque temps. Par l'addition de l'eau, l'éther formé tombe au fond. On en a recueilli ainsi 105 grammes, ce qui représente un rendement presque intégral. On rectifie le produit sous pression raréfiée.

haut. C'est un beau liquide, incolore, mobile, faiblement odorant, d'une saveur douceâtre, insoluble dans l'eau et stable dans les conditions ordinaires.

Sa densité à 20° est égale à 0.9488.

Sous la pression de 765 millimètres, il bout à 193°—194°; à 112° sous la pression de 75 millimètres, comme je l'ai déjà dit plus haut.

Ce composé présente la réaction de V. Meyer, caractéristique des dérivés nitrés primaires.

De même que le nitro-pentane, le nitro-hexane se condense avec les aldéhydes aliphatiques; mais la présence des composants $—C_4H_9$ et $—C_5H_{11}$, qui représentent une fraction si considérable du poids de la molécule totale, a notablement affaibli cette propriété dans son intensité; avec le méthanal, l'aldéhyde au maximum, $H_2C = Oaq$, elle nécessite, comme stimulant, la potasse caustique elle-même; son carbonate K_2CO_3 y suffit à peine.

Ce produit n'est pas absolument nouveau: il a déjà été signalé à deux reprises différentes et fait par deux procédés distincts; mais je puis dire qu'il n'a jamais été décrit avec son caractère véritable de volatilité, et c'est pourquoi j'ai cru devoir y revenir.

Un chimiste américain, R.-A. Worstall [1]), prétend l'avoir obtenu par l'action de l'acide nitrique fumant sur l'hexane normal (éb. 68°5—69°5). Il le décrit comme bouillant à 180°—183°. Un chimiste russe, Konowaloff, s'était occupé précédemment; au cours d'un grand travail sur la Nitration directe des paraffines [2]) sous l'action de l'acide azotique aqueux [3]), d'un produit analogue obtenu à l'aide de ce même hexane normal. Il avait trouvé qu'il bouillait à 175°—177° et avait pour

---

[1]) American Chemical Journal, t. XX, pp. 206 et suiv., année 1898.

[2]) Comptes rendus, t. CXIV, p. 26, année 1892.

[3]) De l'acide azotique d'une densité égale à 1.075, renfermant 13 % d'acide HNO_3.

densité, à 20°, 0.9357. Sa transformation en hexylamine secondaire $CH_3—(CH_2)_3—CH(NH_2)—CH_3$, éb. 116°—118°, et en cétone méthyl-butylique $CH_3—CO—(CH_2)_3—CH_3$ lui avait fait regarder ce nitro-hexane comme constituant le dérivé secondaire $H_3C—(CH_2)_3—CH(NO_2)—CH_3$. M. Konowaloff est certainement dans le vrai en ce qui concerne le composé qu'il a examiné. Cela étant, et tenant compte des constatations rapportées par M. Worstall, on est autorisé à admettre que le produit qui résulte de l'action de l'acide azotique fumant est un mélange du dérivé primaire $CH_3—(CH_2)_4—CH_2(NO_2)$ que je viens de décrire et du dérivé secondaire $CH_3—(H_2C)_3—CH(NO_2)—CH_3$.

Plus récemment, en 1900, ce même nitro-hexane primaire a été préparé par M. V. Auger [1]) et décrit comme bouillant à 178°—181° (non corr.) sous la pression ordinaire. M. Auger l'a obtenu par la méthode de Kolbe, dont il a généralisé l'application d'une manière si intéressante, c'est-à-dire par l'action du nitrite sodique sur la solution du sel potassique de l'acide α bromo-oenanthylique $H_3C—(CH_2)_4—CHBr—CO(OH)$. Cette méthode est sûre quant à la nature du dérivé nitré qu'elle fournit, mais parfois peu avantageuse quant à son rendement. Peut-être le produit de M. Auger renfermait-il du nitrite hexylique $C_6H_{13}.(ONO)$, lequel bout à 130°.

Je crois que ce nitro-hexane, primaire et normal, pourrait s'obtenir encore selon le procédé de Bewad [2]) légèrement modifié, par la réaction du bromo nitrométhane $H_2C<^{Br}_{NO_2}$ sur le dérivé magnésien du bromure d'amyle normal $CH_3—(CH_2)_3—CH_2Br$. On sait

---

[1]) Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXIII, p. 335 (année 1900).

[2]) Journal für praktische Chemie, t. XLVIII (2), pp. 345 et suiv. (année 1893).

que Bewad a fait usage des composés organo-zinciques, composés d'une préparation et d'un maniement moins commodes assurément que ceux des dérivés magnésiens dont la méthode de Grignard fait un si heureux usage.

e) *Nitrile œnanthylique* ou *heptylique normal*
$H_3C—(CH_2)_5—CN$.

Ce nitrile résulte de l'action de l'iodure d'hexyle normal et primaire sur le cyanure de potassium.

42 grammes d'iodure, soit deux dixièmes de molécule, ont été mis en réaction. Le cyanure de potassium, en léger excès, a d'abord été dissous dans un peu d'eau à chaud; l'addition de l'alcool fort en certaine quantité à cette solution concentrée en précipite le cyanure potassique sous forme d'une fine poussière, aisément attaquable. On a ajouté à cette masse liquide l'iodure hexylique et l'on a chauffé pendant environ deux heures dans un appareil à reflux. Le liquide ne s'est pas modifié extérieurement. Après l'expulsion de l'alcool au bain d'eau, on a ajouté à la masse restante de l'eau qui a déterminé la formation d'une couche liquide surnageante. Celle-ci a été recueillie, desséchée par $CaCl_2$ et soumise à la distillation. A l'odeur, on constate qu'il s'est formé dans cette opération une certaine quantité, faible d'ailleurs, d'isonitrile.

On a trouvé dans ce produit 12.54 et 12.51 % d'azote, alors que la formule en demande 12.61.

Le nitrile heptylique ou œnanthylique $H_3C—(CH_2)_5—CN$ ainsi formé est analogue en tous points au nitrile caproïque décrit plus haut. C'est un liquide mobile, parfaitement incolore, exhalant une odeur très forte, agréable, mais d'une saveur hautement désagréable; il est insoluble dans l'eau qu'il surnage. Sa densité à 20° est égale à 0.8153.

Il bout sans décomposition à 183°—184°, sous la pression de 765 millimètres.

Son indice de réfraction, déterminé dans l'appareil de Pulfrich, est 1.4195. On en déduit pour le pouvoir réfringent moléculaire 34.36, alors que la théorie correspond à 34.315.

Afin d'en bien constater la nature, on en a transformé une partie en son éther éthylique. Son mélange avec de l'alcool fort en excès a été additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique et chauffé pendant environ une demi-heure dans un appareil à reflux. Il s'est fait un précipité de sulfate ammonique; après l'expulsion de l'alcool et l'addition de l'eau, on a recueilli une couche surnageante d'œnanthylate éthylique $CH_3-(CH_2)_5-CO-(OC_2H_5)$, bouillant à 187°—188°, sous la pression de 760 millimètres.

Ce produit, comme le précédent, n'est pas absolument nouveau, mais le signalement qu'on lui attribue m'a paru n'être pas celui d'un produit d'une pureté absolue. J'ai cru utile de le faire par une méthode autre que celle employée auparavant.

Le nitrile heptylique ou œnanthylique $C_6H_{13}—CN$ a été fait pour la première fois en 1877, dans le laboratoire de Gorup-Besanez, à Erlangen, par un de ses élèves, M. Th. Mehlis [1]), qui l'a obtenu en distillant l'acide œnanthylique avec du sulfocyanate de potassium. Il le décrit comme bouillant à 175°—178° dans les conditions ordinaires. Le nitrile valérique normal $CH_3—(CH_2)_3—CN$ bouillant à 140° et le nitrile caproïque $CH_3—(CH_2)_4—CN$ à 162°—163°, ce chiffre m'a paru être évidemment en dessous de la réalité.

Plus tard, à partir de 1888, et surtout en 1890 et en 1891, ce produit, de même que certains de ses homologues inférieurs en carbone, a été retrouvé dans des circonstances extraordinaires quant à sa formation.

Un chimiste finlandais, M. H.-A. Wahlforss, a recueilli, dans l'oxydation de l'huile de ricin par l'acide nitrique,

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, r. CLXXXV, p. 358.

4 à 5 % d'une huile neutre bouillant de 140° à 250° et qu'il a reconnue être constituée des nitriles normaux en C_6 éb. 162°—168°, en C_7 éb. 180°—185° et en C_8 éb. 200°—210° [1]).

Ce travail a été refait l'année suivante, en 1891, par MM. C. Hell et C. Kitrosky, à Stuttgart, qui ont constaté dans le même produit la présence en faible quantité des nitriles normaux en C_4 et en C_5 [2]). Cette réaction ne constitue évidemment qu'un mode de formation intéressant, car de 1250 grammes de produit volatil recueillis dans ces conditions, ces auteurs n'ont retiré que 70 grammes de composés neutres de genre nitrilique. Le reste est constitué par des acides gras. L'oxydation de 200 grammes d'œnanthol n'a fourni à MM. Hell et Kitrosky que 2 grammes environ de nitrile, soit 1 %.

Ces travaux intéressants ont, semble-t-il, attiré peu l'attention, et je n'en ai eu connaissance qu'après avoir terminé tout ce qui a rapport aux nitriles capro'ïque et œnanthylique. Le travail de M. Wahlforss n'est pas signalé dans le traité de Beilstein, ni dans son supplément à l'article des nitriles en C_6 et en C_7. Dans les quelques lignes consacrées au nitrile œnanthylique, on cite MM. Hell et Kitrosky, mais sans aucune indication spéciale se rattachant à la volatilité de ce produit.

La comparaison, au point de vue de la volatilité, des dérivés fonctionnels correspondant aux divers étages de la série de carburation fournit des indications d'un haut intérêt sous divers rapports. Je me propose de faire cette étude dans une communication spéciale, et je me bornerai aujourd'hui à comparer la série des nitriles normaux $CH_3—(CH_2)_n—CN$ à celle des alcools correspondants $CH_3—(CH_2)_n—CH_2 . OH$.

---

[1]) Berichte, t. XXIII; Referate, p. 404, 1890.

[2]) Berichte, t. XXIV, p. 970, 1891.

C_1	$H.CN$	Eb.	26°	+ 40°
	$H.CH_2(OH)$	—	66°	
C_2	$H_3C—CN$	Eb.	82°	— 4°
	$H_3C—CH_2(OH)$	—	78°	
C_3	$H_3C—CH_2—CN$	Eb.	98°	— 1°
	$H_3C—CH_2—CH_2(OH)$	—	97°	
C_4	$H_3C—(CH_2)_2—CN$	Eb.	118°	— 2°
	$H_3C—(CH_2)_2—CH_2(OH)$	—	116°	
C_5	$H_3C—(CH_2)_3—CN$	Eb.	140°	— 4°
	$H_3C—(CH_2)_3—CH_2(OH)$	—	136°	
C_6	$H_3C—(CH_2)_4—CN$	Eb.	162°	— 6°
	$H_3C—(CH_2)_4—CH_2(OH)$	—	156°	
C_7	$H_3C—(CH_2)_5—CN$	Eb.	183°	— 8°
	$H_3C—(CH_2)_5—CH_2(OH)$	—	175°	

On aperçoit de suite ce qu'il y a de spécialement extraordinaire, à l'étage C_1, entre l'acide cyanhydrique et l'alcool méthylique.

Je ne terminerai pas cette notice sans reconnaître, pour l'en remercier, la part considérable qui revient dans la partie expérimentale de ce travail à mon assistant, M. Auguste De Wael, dont j'ai déjà eu à louer précédemment le zèle et l'habileté.

La décomposition de l'isonitroso-acétophénone sodium,

PAR *M.* C. H. SLUITER.

Lorsque M. CLAISEN eut trouvé sa méthode de condensation et eut montré que l'hydrogène du CH_2, placé auprès du CO, peut être facilement remplacé, il prépara aussi les isonitrosocétones avec le nitrite d'amyle et une solution de sodium dans l'alcool [1]). Avec MANASSE [2]) il étudia les propriétés de l'isonitroso-acétophénone. Ce corps est un acide assez fort. Par le contact avec un corps chauffé, par une goutte d'acide sulfurique concentré ou par échauffement de la solution le sel de sodium se décompose en benzoate de sodium et en acide prussique:

$$C_6H_5CO(CH:N)ONa = C_6H_5COONa + HCN.$$

Une autre décomposition fut constatée dans l'acide libre. Dans cette réaction se forme aussi le cyanure de benzoyle:

$$C_6H_5 . CO . CHNOH = C_6H_5COCN + H_2O.$$

Quand on ajoute des réactifs déshydratants, comme l'acide sulfurique ou le chlorure d'acétyle, on peut réaliser cette réaction presque quantitativement.

Pour savoir si la décomposition du sel a lieu tout à fait de la manière indiquée, j'ai eu recours à l'étude de la

---

[1]) Ber 20, 656.

[2]) Ber. 20, 2194.

vitesse de la réaction. Aussi était-il intéressant d'étudier l'influence de la soude caustique et du milieu sur la décomposition.

Une bonne méthode pour doser la quantité du sel non-décomposé fut trouvée dans l'emploi du colorimètre. Quand on ne continuait pas trop longtemps la décomposition, l'affaiblissement de couleur était proportionnel à la quantité de sel non-décomposé dans la solution. Pour des concentrations de 5 % la couleur ne s'affaiblissait plus après quelques minutes; par contre la solution se troublait, probablement par la polymérisation du HCN trop concentré. Un autre inconvénient de la méthode était l'ionisation incomplète du sel de soude. Son anion est jaune; le corps non ionisé au contraire est rouge. Dans le colorimètre 100 c.c. d'une solution de 1 % étaient équivalents à 47 c.c. d'une solution de 2 %, au lieu de 50 c.c. Au-dessous de 1 % l'ionisation était sensiblement complète comme je l'ai montré aussi par la conductibilité électrique. Avant de comparer les essais avec une solution connue, il fallait alors diluer jusqu'à une concentration de + 1 %. J'ai employé des températures de 50°—70° et la décomposition fut continuée jusqu'à environ 40 %. Chaque fois 100 c.c. du ballon dans le thermostat furent enlevés au moyen d'une pipette et refroidis rapidement pour les mesures colorimétriques. Comme le montre le tableau ci-dessous la réaction est mono-moléculaire. Aussi la concentration n'influençait-elle pas la vitesse.

Température.	Conc. du sel.	$K = \frac{1}{T} l \frac{a}{a-x}$.
53.6°	1.0 %	0.00062
»	2.5 %	0.00066
»	5.0 %	0.00059
69.1°	1.0 %	0.0023
69.0°	0.8 %	0.0045
70.0°	1.0 %	0.0048.

L'influence d'électrolytes sur la réaction était très remarquable. D'abord la couleur virait plus vers celle des molé-

cules non-ionisées. Alors il fallait diluer la solution jusqu'à la couleur jaune. Ensuite une quantité très petite réduit la vitesse presque jusqu'à la moitié. Ceci fut constaté entre autres pour une solution qui s'était déjà décomposée partiellement avec la vitesse normale et à laquelle j'ajoutai $^1/_2$ mol. de NaOH; le ralentissement de la vitesse fut constaté aussitôt. Quand on ajoute plus de NaOH la vitesse augmente jusqu'à ce qu'elle devienne normale pour 10 mol. de NaOH.

	Milieu.	$K = \frac{1}{T} l \frac{a}{a-x}$.
Temp. 60.1°.	$H_2O + {}^1/_{10}$ mol. NaOH	0.0014
	$H_2O +$ 1 mol. NaOH	0.0015
	$H_2O +$ 1 mol. NaCl	0.0015
	$H_2O +$ 10 mol NaOH	0.0022
	H_2O pur	0.0023

Dans un milieu alcoolique les constantes subissaient un changement considérable. La diminution de la vitesse fut moindre pour l'alcool méthylique que pour l'alcool éthylique. Ainsi que pour les électrolytes la couleur vira plus au rouge. Pour les alcools dilués avec de l'eau on trouva une vitesse moyenne:

	Milieu.	Conc. du sel.	$K = \frac{1}{T} l \frac{a}{a-x}$.
Temp. 60.1°.	50 % C_2H_5OH	0.5 %	0.0013
	97 % C_2H_5OH	0.5 %	0.0010
	97 % CH_3OH	1.0 %	0.0018
	100 % CH_3OH	1.0 %	0.0017
	H_2O pur	1.0 %	0.0023

Amsterdam, Juin 1905.

Lab. de chimie org. de l'Univ.

Notice sur le prétendu isomère du dibenzoylméthane de Wislicenus,

PAR M. C. H. SLUITER.

J. WISLICENUS [1]) a préparé un corps, qu'il supposait être un isomère du dibenzoylméthane. L'année passée M.M. RUHEMANN et WATSON [2]) ont publié un mémoire dans lequel ils prouvent que ce corps n'est pas un isomère mais qu'il contient un groupe C_2H_5 de plus dans la molécule. Sans connaître ce mémoire j'ai étudié aussi ce corps, et j'ai obtenu les mêmes résultats que RUHEMANN et WATSON; cependant j'ai trouvé quelques faits de plus, qui peuvent illustrer le caractère des dibenzoylméthanes, ce qui justifie la publication sommaire des principaux résultats de mes recherches.

Le dibenzoylméthane et son isomère furent préparés par WISLICENUS au moyen de la monobromobenzalacétophénone $C_6H_5 . CO . CH : CBr . C_6H_5$. Pour remplacer l'atome de brome il faut chauffer ce corps avec une solution de sodium dans l'alcool de 96 % ou plus concentré encore. Quand on emploie de l'alcool plus dilué, la monobromobenzalacétophénone reste intacte. Ces faits font présumer déjà que l'atome de brome est remplacé par OC_2H_5 et non par OH. Après avoir purifié le produit de la réaction et l'avoir distillé dans le vide, j'ai obtenu dans une première expérience un isomère du dérivé éthylique connu.

---

[1]) Lieb. Ann. **308**, 220.

[2]) Journ. Chem. Soc. **85**, 456.

Le point de fusion de ma préparation était de 61° au lieu de 77°. Les analyses suivantes montrent sa composition:

I. 0.1825 gr. donnèrent 0.5376 gr. CO_2 et 0.1026 gr. H_2O.
II. 0 2173 gr. „ 0.6400 gr. „ „ 0.1220 gr. „
Trouvé: H 6.3 et 6.25; C 80.3 et 80.7.
Calculé pour $C_{17}H_{16}O_2$: H 6.35; C 80.95.

Tout comme son isomère il ne donne pas de précipité avec l'acétate de cuivre, et il se colore lentement en rouge avec le sesquichlorure de fer. Seulement il n'était pas stable. Déjà après un mois le point de fusion s'était élevé et était devenu peu précis; après quelques mois toute la quantité s'était transformée dans le corps connu qui fond à 77°. Probablement nous avons ici deux stéréoisomères du type suivant.

$$\begin{array}{c} C_6H_5CO\,.\,CH \\ | \\ H_5C_2O\,.\,C\,.\,C_6H_5 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} C_6H_5CO\,.\,CH \\ | \\ H_5C_6\,.\,C\,.\,OC_2H_5 \end{array}$$

J'ai prouvé d'une autre façon que M.M. Ruhemann et Watson la structure de l'oxyéthylbenzalacétophénone du point de fusion de 77°. D'abord les analyses montraient que ce n'était pas un isomère du dibenzoylméthane:

0.1717 gr. Oxyéthylbenzalacétophénone donnèrent 0.5086 gr. CO_2 et 0.0964 gr. H_2O.
0.1964 gr. Dibenzoylméthane donnèrent 0.5765 gr. CO_2 et 0.0956 gr. H_2O.
0.2100 „ „ „ 0.6150 „ „ „ 0.0990 „ „
0.1900 „ „ „ 0.5503 „ „ „ 0.0950 „ „
Trouvé pour l'oxyéthylbenzalacétophénone: H 6.2, C 80.6 et pour le dibenzoylméthane: H 5.3, 5.3 et 5.4; C 80.1, 80.3 et 80.0.
Calculé pour $C_{17}H_{16}O_2$: H 6.35; C 80.95 et pour $C_{15}H_{12}O_2$: H 5.36, C 80.81.

Les déterminations du poids moléculaire montraient de même qu'il y avait un groupe éthyle de plus dans le prétendu isomère:

Oxyéthylbenzalacétophénone.
I. 0.6616 gr. dans 13.9 gr. de benzène abaissèrent le p. d. f. de 0.96°
II. 0.793 „ „ 15.1 „ „ „ „ „ „ „ 1.05°.
M I = 248 } Calculé pour $C_{17}H_{16}O_2$: M. = 252.
M II = 250 }

Dibenzoylméthane.

I. 0.606 gr. dans 17.3 gr. de benzène abaissèrent le p. d. f. de 0.8°.
II. 0.578 „ „ 12.3 „ „ „ „ „ „ „ 1.05°.

M I = 219 } Calculé pour $C_{15}H_{12}O_2$: M = 224.
M II = 223 }

Les acides transforment le dibenzoylméthane en oxyéthylbenzalacétophénone. La présence d'alcool dans les produits de la réaction fut démontrée par Ruhemann et Watson; qui le transformèrent en chlorure d'éthyle. Quand à moi j'ai distillé un mélange du corps avec l'acide sulfurique dilué, et dans le distillatum j'ai transformé l'alcool éthylique en iodoforme.

J'ai préparé aussi l'oxyméthylbenzalacétophénone. J'ai fait bouillir la monobromobenzalacétophénone avec un solution de sodium dans l'alcool méthylique et après une purification analogue à celle du dérivé éthylique, j'ai obtenu une huile jaune qui bout à 220°—222° sous une pression de 16 m.m. Par refroidissement avec un mélange d'alcool et de dioxyde de carbone solide il se forme des cristaux qui fondent à —11° environ. Les réactions de cette huile étaient analogues à celles du dérivé éthylique, seulement la coloration avec le sesquichlorure de fer se montrait très vite déjà à une basse température. Avec l'acétate de cuivre il ne se formait pas de sel comme pour le dibenzoyl-méthane. Par distillation, avec l'acide sulfurique dilué j'ai obtenu de l'alcool méthylique, que j'ai dosé par la méthode Zeisel. Dans le ballon distillatoire il restait alors du dibenzoylméthane.

Pour constater qu'il se formait réciproquement de l'oxyéthylbenzalacétophénone par introduction d'un groupe éthyle dans le dibenzoylméthane, j'ai chauffé le sel de sodium avec une quantité équivalente d'iodure d'éthyle en solution alcoolique. Après quelques heures le sel blanc a disparu et la réaction de la solution n'est plus alcaline. L'alcool fut distillé au bain-marie, le résidu fut repris dans l'éther, cette solution lavée avec de l'eau pour en éloigner complètement l'iodure de sodium, est distillée ensuite dans

le vide. Ainsi l'on obtient une huile jaune, qui bout à 230°—232° à 16 m.m. De la solution méthylalcoolique on peut l'obtenir cristallisée en aiguilles blanches qui fondent à 87°—88°. Ce corps ne donnait pas de coloration avec le sesquichlorure de fer ni à la température ordinaire, ni par échauffement. Les analyses suivantes montrent que c'est un isomère de l'oxyéthylbenzalacétophénone:

I. 0.1286 gr. donnèrent 0.3744 gr. CO_2 et 0.0736 gr. H_2O.
II. 0.1484 „ „ 0.4423 „ „ „ 0.0853 „ „
Trouvé: H 6.2 et 6.4; C 80.6 et 80.8.
Calculé pour $C_{17}H_{16}O_2$: H 6.35; C 80.95.

Cet isomère a été obtenu déjà par M. Auger [1]) suivant la réaction de Friedel et Crafts; ce savant fit agir le chlorure d'éthylmalonyle sur le benzène.

$$H_5C_2 . \begin{array}{l} COCl \\ | \\ CH \\ | \\ COCl \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_6 \\ \\ C_6H_6 \end{array} \xrightarrow[AlCl_3]{avec} H_5C_2 . \begin{array}{l} COC_6H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ COC_6H_5 \end{array} + 2\,HCl$$

Donc dans notre synthèse le groupe C_2H_5 s'est uni directement à un atome de carbone et non pas à l'oxygène, comme on le trouve dans l'oxyéthylbenzalacétophénone:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CONa \\ \| \\ CH \\ | \\ CO . C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} J \\ C_2H_5 \end{array} = H_5C_2 . \begin{array}{l} COC_6H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ COC_6H_5 \end{array} + NaJ.$$

Amsterdam, Juin 1905.

Lab. org. de l'Univ.

---

[1]) Ann. de Phys. et de Chim. 1891, 6, 348.

Le mécanisme d'une transformation intramoléculaire de Beckmann,

PAR *M.* C. H. SLUITER.

Il y a plusieurs années M. BECKMANN a pu constater l'influence sur la transformation d'oximes en amides d'acides, exercée par des acides forts ou des chlorures d'acides.

Beaucoup d'exemples de cette intéressante transformation ont été étudiés, mais aucun d'eux n'a donné quelque certitude sur son mécanisme. Dans la réaction entre la benzophénone-oxime et PCl_5 M. BECKMANN lui-même a obtenu un corps intermédiaire, qui contenait du chlore et qui se décomposait par l'eau en formant de la benzanilide [1]) sans qu'il lui ait été possible de trouver une indication où l'atome de chlore était lié soit à l'azote soit au carbone. La question restait donc à résoudre, l'eau cause-t-elle la véritable transformation en déplaçant immédiatement le chlore par OH; ou bien le chlore s'est-il lié primairement à l'atome de carbone l'action de l'eau n'étant dans ce cas que la substitution du chlore par OH. Finalement il y a encore le déplacement de l'hydrogène du groupe OH lié à l'azote, qui aura lieu rapidement en solution aqueuse.

Les transformations suivantes peuvent donc avoir lieu:

$$\begin{array}{c} RCR' \\ \| \\ NR'' \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} RCR'' \\ \| \\ NR' \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} RCOH \\ \| \\ NR' \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} RC:O \\ | \\ NHR'. \end{array}$$

---

[1]) Ber. 19, 988.

Pour le groupe R″ on peut mettre aussi OH lui-même, quand la transformation a lieu sans catalyseur, comme on en connaît déjà trois cas [1]).

Il me semblait possible de résoudre cette question par voie physico-chimique. L'étude de la vitesse de la réaction était indiquée pour savoir laquelle des transformations s'accomplit avec une vitesse mesurable. Comme il était très difficile de trouver une méthode quantitative de dosage pour la réaction entre le PCl_5 et la benzophénone feu M. C. A. Lobry de Bruyn me proposa d'étudier la transformation de l'acétophenone-oxime en acétanilide sous l'influence de l'acide sulfurique concentré:

$$\begin{array}{c} C_6H_5C\,.\,CH_3 \\ \| \\ HON \end{array} \longrightarrow C_6H_5NH\,.\,CO\,.\,CH_3.$$

La solution d'acétophénone-oxime dans le susdit acide, chauffée à 60°—70°, se transforme en acétanilide avec une vitesse convenable. Quand on dilue avec de l'eau, la transformation s'arrête immédiatement. Alors une autre réaction commence, c'est à dire la saponification de l'acétanilide:

$$C_6H_5\,.\,NH\,.\,CO\,.\,CH_3 + H_2O = C_6H_5NH_2 + CH_3COOH.$$

Par le traitement dans un courant de vapeur d'eau l'acide acétique distille et peut être dosé par titrage; on mesure ainsi le progrès de la transformation intramoléculaire, car l'acétophénone oxime ne se décompose pas dans ces circonstances.

Comment peut-on se figurer le mécanisme de la réaction mentionnée? Premièrement on peut interpréter de deux façons ce qui se passe quand l'oxime se dissout dans l'acide sulfurique. Une addition peut avoir lieu comme dans la formation de sels d'oximes, ou une condensation avec formamation d'un acide sulfonique:

---

[1]) Werner et Buss, Ber. **27**, 2198.

[2]) Posner, Ber. **30**, 1693.

[3]) Auwers et Czerny, Ber. **19**, 988.

$$\begin{array}{ccccccc} C_6H_5C.CH_3 & & & & & & C_6H_5C.CH_3 \\ \| & & & & & & \| \\ HON & + & H_2SO_4 & = & H_2O & + & O_4SHN \end{array}$$

L'addition n'est pas problable parce qu'il n'y a pas de raison pour qu'un tel sulfate cause la transformation intramoléculaire, quand d'autres produits d'addition ne le font pas. D'autre part la transformation a bien été constatée dans de tels produits de substitution, comme pour le chlorure de benzophénonoxime. Aussi l'échauffement considérable en dissolvant l'oxime dans l'acide indique une perte d'eau, car l'addition de HCl par exemple en solution éthérique ne cause presque pas d'élévation de température. Il y a donc lieu de supposer qu'il se forme primairement un acide sulfonique, dans lequel se trouve le groupe HSO_4 lié à l'azote.

On peut attribuer la vitesse mesurée à deux réactions, c'est à dire au changement de place de HSO_4 et de C_6H_5 ou au déplacement de HSO_4 par l'eau qui entre autres est formée en même temps que l'acide sulfonique. Ici l'ordre de la réaction pourrait donner le renseignement, car dans le premier cas la réaction serait monomoléculaire, dans le second bimoléculaire.

J'ai trouvé que pour des concentrations et des températures differentes la réaction s'écoule monomoléculairement; alors c'est l'échange de place des groupes liés à l'azote et au carbone qui a lieu avec une vitesse mesurable. Quand on verse maintenant la solution dans l'eau, l'hydrogène du OH, qui est déjà lachée peut-être par l'ionisation, se combine à l'azote et l'acétanilide est formée. Le mécanisme suivant est alors admissible pour cette réaction:

$$\begin{array}{ccc|ccc|ccc} & \overset{\text{rapide}}{=\!=} & RCR' & RCR' & \overset{\text{lent}}{\rightsquigarrow} & RCX & RCX & \overset{\text{rapide}}{=\!=} & RC.(\\ & & \| & \| & & \| & \| & & | \\ H + XH & & NX + H_2O & NX & & NR' & NR' + H_2O & & NH \end{array}$$

Expériences.

L'acétophénon-oxime fut préparée par mixtion des solutions alcooliques de quantités moléculaires d'acétophénone et d'hydroxylamine. Par cristallisation de la solution dans de l'eau chaude, je l'ai obtenue en feuillettes blanches et brillantes (point de fusion 59°).

Les mesures de la vitesse de transformation eurent lieu de la manière suivante; la solution de $\pm$ 2.5 gr. d'oxime dans 50 c.c. de H_2SO_4 s'échauffa de 50°—60°. Quand immédiatement après on place le flacon dans le thermostat de 60.0° ou de 65.0°, on peut marquer ce point comme le commencement de la réaction. Des essais avec cette première solution montrèrent qu'au plus 1—2 % avaient été transformés, ce qui fut mis en compte dans le calcul des constantes. Après une heure environ 10 cc. de la solution furent prélevés et versés dans 50 c.c. d'eau, ce qui arrêta immédiatement la transformation intramoléculaire. Alors on fit bouillir légèrement cette solution au réfrigérant ascendant pendant trois heures pour saponifier l'acétanilide formée. Dans la distillation de l'acide acétique le matras était surmonté d'un appareil en boules, comme on l'applique dans la détermination des acides volatils du beurre; on termina l'opération avant que le thermomètre indiquât 120°, de l'acide sulfurique passant à cette température. On fit couler ensuite 50 c.c. d'eau dans le matras au moyen d'un entonnoir à robinet et l'on distilla de nouveau jusqu' à 120°. Quand beaucoup d'acide acétique s'était formé, cette opération fut repétée encore une fois. Le tube intérieur du réfrigérant était courbé deux fois, de sorte que d'un côté il était attaché directement au dit appareil en boules, et que de l'autre côté il plongeait dans une quantité connue de NaOH; de cette manière l'acide acétique n'avait point de contact avec les bouchons. Ensuite l'excès de NaOH fut titré. Des expériences préliminaires montrèrent, que les

erreurs expérimentales ne dépassaient pas 1 %. De l'acétophénone-oxime ajoutée n'influençait pas non plus le titrage.

La table suivante donne un résumé des constantes à concentrations différentes de l'oxime et de l'acide sulfurique.

Conc. Oxime.	Conc. H_2SO_4	Temps.	$K = \frac{1}{T} l \frac{a}{a-x}$.	Temps de ½ transf.
2½ gr. à 100 c.c.	93.6 %	65 0°	0.0019	Aprés 160 minutes.
2½ gr. à 50 c.c.	»	»	0.0019	» 160 »
»	»	60.0°	0.0011	» 275 »
»	94.6 %	»	0.0013	» 232 »
»	»	65.0°	0.0021	» 143 »
»	86,5 %	»	0.0006	» 501 »
»	97.2 %	60.0°	0.004	» 75 »
»	98.2 %	»	0.007	» 43 »

Comme pour toutes les réactions monomoléculaires, la concentration de la substance qui subit la transformation n'influençait pas la vitesse. Le coefficient de la température était assez grand, ± 3 pour un intervalle de 10°. L'influence de la concentration du H_2SO_4 était bien grande. Avec un acide de 99.2 % et à 60° presque toute l'oxime était transformée après un quart d'heure.

L'acide ordinaire de 93.6 % ne causait la transformation à demi qu' après 275 min. On pourrait soupçonner qu'on avait affaire ici à l'influence catalytique de SO_3 libre, qui existe dans ces acides sulfuriques concentrés, comme M. A. H. Belzer l'a trouvé [1]) avec des phénols bromés. Mais j'ai prouvé que ce n'est pas le cas ici, une solution de SO_3 dans du chloroforme n'effectuant pas la transformation étudiée.

Amsterdam, Juin 1905.

Lab. org. de l'Univ.

[1]) Thèse, 1904. Amsterdam.

Contribution à l'étude des transformations des trithioaldehydes isomères,

PAR *M.* J. F. SUYVER.

Les phénomènes d'isomérie chez les trithioaldéhydes sont restés longtemps inexpliqués, jusqu'au jour où E. BAUMANN a réussi, par une série de recherches exécutées en collaboration avec quelques-uns de ses élèves [1]), à élucider la question d'une manière très satisfaisante. D'après cette hypothèse que l'on admet en général aujourd'hui, les trithioaldéhydes prennent naissance par condensation de trois molécules de monothioaldéhyde en un anneau à six pièces, composé alternativement de trois atomes C et de trois atomes S. Cela conduit à une formule analogue à celle de la paraldéhyde.

Il existe de la trithioaldéhyde, comme de la paraldéhyde, deux stéréo-isomères possibles, d'après la position des trois groupes alkyl- ou aryl à un même côté ou à deux côtés de l'anneau à six pièces [2]). Il ne peut y avoir plus de deux isomères et il n'a jamais été d'ailleurs possible d'en isoler plus de deux; dans les cas où l'on a cru avoir isolé un 3e isomère, on a toujours reconnu que l'on faisait erreur. C'est ainsi que MARCKWALD décrit la préparation d'une troisième trithioacétaldéhyde qu'il nomme γ. [3]); BAUMANN et FROMM ont démontré plus tard que c'était un

---

[1]) Ber. XXII et t. suivants.

[2]) Ber.. 24, 1419.

[3]) Ber.. 19, 1828.

simple mélange des isomères α et β [1]). Ces auteurs ont en outre démontré qu'il n'y avait que deux isomères des trithiobenzaldéhydes et pas trois, ainsi qu'on l'admettait en général, et que la 3e combinaison signalée était un polymère plus élevé de la thiobenzaldéhyde [2]).

On connaît par contre beaucoup d'aldéhydes dont la trithiocombinaison n'existe que sous une seule forme; d'après les travaux de Wörner [3]), ces cas se rencontrent chez les aldéhydes aromatiques qui contiennent dans le noyau un groupement négatif, en raison vraisemblablement d'un obstacle stérique; il va de soi que de la formaldéhyde et de l'acétone on ne connaisse qu'une seule trithiocombinaison, car les substituants sont les mêmes.

Déjà les auteurs plus anciens (Klinger, Pinner) [4]) ont signalé que parmi les combinaisons isomères, celle qui a le point de fusion le plus bas est la moins stable et que sous une influence catalytique elle se transforme facilement en la modification à point de fusion plus élevé; ils ont appelé la première combinaison la combinaison α, l'autre la combinaison β. Pour ce qui concerne les trithioaldéhydes on désigne par β la combinaison fondant à la plus haute température et la plus stable, sans qu'il soit établi que ces β combinaisons aient toutes la même structure.

La transformation de la combinaison α en la combinaison β est une transposition atomique intramoléculaire, par laquelle un atome d'hydrogène se laisse remplacer au même atome de carbone par un groupement alkyl ou aryl. On signale que cette transposition ne se fait que dans un sens: $\alpha \rightarrow \beta$ et qu'il faut des catalyseurs pour l'effectuer. C'est ainsi qu'en général on réalise la transposition de la combinaison α en β au moyen d'iode; on emploie aussi comme cataly-

---

[1]) Ber., 24, 1457.
[2]) Ber., 24, 1439.
[3]) Ber., 29, 139.
[4]) Ber., IV, IX et t. suivants.

CALIF

seur l'acide sulfurique, le gaz acide chlorhydrique et l'iodure d'éthyle.

On n'a toutefois pas encore étudié cette transformation d'une manière systématique, et j'ai tenté de remplir cette lacune. Il était en outre intéressant de déterminer si la transformation se fait dans un sens, ou bien si inversément la β combinaison peut complètement ou partiellement se transformer en la combinaison α. J'ai étudié dans ce but surtout les dérivés de l'acétaldéhyde et de la benzaldéhyde.

J'ai remarqué qu'en général les α-trithioaldéhydes aromatiques se transforment plus facilement en leurs isomères β que les aldéhydes aliphatiques. C'est ainsi que les aldéhydes α-trithiobenzoïque et α-trithioanisique subissent déjà la transformation en l'absence de catalyseur. Pour l'α-trithioacétaldéhyde par contre il est indispensable de se servir d'un catalyseur. Chez les trithioaldéhydes aromatiques la transformation est en outre complète, tandis que pour l'aldéhyde trithioacétique, la réaction est subordonnée à un équilibre dont la limite est très voisine de la β combinaison. Dans mes recherches cette limite a varié d'après la nature des catalyseurs employés.

I. α- et β-TRITHIOACÉTALDÉHYDE.

On peut préparer les deux trithioacétaldéhydes d'après la méthode de Klinger modifiée par Baumann, en traitant une solution chlorhydrique d'aldéhyde par l'hydrogène sulfureux gazeux. L'addition de H_2S à l'aldéhyde produit d'abord des oxymercaptans, contenant les groupes OH et SH liés à une ou plusieurs molécules d'aldéhyde. Quand l'hydrogène sulfuré continue à agir, il se produit une condensation; il se forme de l'eau qui diminue la teneur en oxygène, tandis que la quantité de soufre augmente, jusqu'à ce que la combinaison qui en résulte de manière définitive est complètement exempte d'oxygène.

Quand la concentration en acide chlorhydrique est élevée,

ces combinaisons intermédiaires se produisent pour un temps très passager et le produit final est la trithioaldéhyde ne contenant presque pas de produits accessoires; si au contraire il n'y a que peu d'acide chlorhydrique présent, on constate que le produit final est constitué par un mélange de trithioaldéhyde et de toute une série de produits intermédiaires de nature mercaptan qui peuvent présenter tous les aspects depuis l'aldéhyde liquide jusqu'à la trithioaldéhyde cristalline. Quand on opère en présence d'acide chlorhydrique on obtient toujours autant de trithioacétaldéhyde α que de β, et d'autant plus de β que la concentration chlorhydrique est plus élevée, et que la température est plus élevée. Pour préparer le produit α, il faut donc employer le moins d'acide possible et opérer à une température aussi basse que possible.

Préparation des deux isomères.

On dissout de l'acétaldéhyde fraichement distillée dans un double volume d'acide chlorhydrique 2 fois normal et on sature ce mélange à basse température (—15°) avec de l'hydrogène sulfuré; la saturation n'est complète qu'après un temps très long. Le produit brut solide, qui se sépare est constitué en grande partie d'α-trithioacétaldéhyde et de produits incomplètement sulfurés, qui donnent encore la réaction des mercaptans de manière plus ou moins prononcée; on y trouve peu de β-trithioacétaldéhyde. Le point de fusion est généralement très bas (25°—50°); pour purifier le produit on le fait cristalliser à plusieurs reprises de l'acétone. Les premières portions qui cristallisent sont constituées par des cristaux à point de fusion toujours plus élevé, jusqu'à ce que par une dizaine de cristallisations successives on obtienne l'α-trithioacétaldéhyde pure fondant à 100°—101°. Le rendement est d'environ 15 % du produit brut.

La préparation du produit β est beaucoup plus facile; en effet ce produit se forme en grande quantité quand on fait passer l'hydrogène sulfuré dans une solution d'aldéhyde

dans de l'acide chlorhydrique saturé. La combinaison se sépare presque pure, et il suffit d'une seule cristallisation de l'acétone pour obtenir le point de fusion exact, notamment 125°—126°. Pour préparer de grandes quantités de substance il vaut mieux employer les résidus de la préparation du produit α, contenant ce produit α mêlé à des mercaptans à point de fusion peu élevé. Si l'on dissout ces résidus dans le chlorure d'acétyle dans lequel ils se dissolvent très facilement par une faible élévation de température, les oxymercaptans et l'α combinaison se transforment presque totalement en β composé. Par refroidissement ce dernier cristallise; après filtration, la solution est décomposée par l'eau et la masse cristalline qui se sépare est recristallisée de l'acétone.

Transformation de la trithioacétaldéhyde α et β l'une dans l'autre.

Afin de pouvoir étudier les conditions dans lesquelles l'α combinaison se transforme en la β combinaison, il était nécessaire de fixer une méthode par laquelle je pouvais facilement déterminer la quantité de chacun des deux isomères. J'ai d'abord essayé la séparation au moyen de dissolvants; mais j'ai bien constaté que la solubilité des deux substances était sensiblement la même dans tous les dissolvants, ainsi que le montre le tableau suivant:

100 gr. de dissolvant dissolvent à 25° C.	α	β
Ether	15.58 gr.	13.67 gr.
alcool éthylique	3.86 gr.	3.97 gr.
alcool méthylique	4.04 gr.	3.89 gr.
acétone	20.96 gr.	18.31 gr.
chloroforme	57.59 gr.	51 22 gr.
sulfure de carbone	25.50 gr.	20.75 gr.
Benzène	36.40 gr.	26.98 gr.
Acétate d'éthyle	17.52 gr.	15.48 gr.

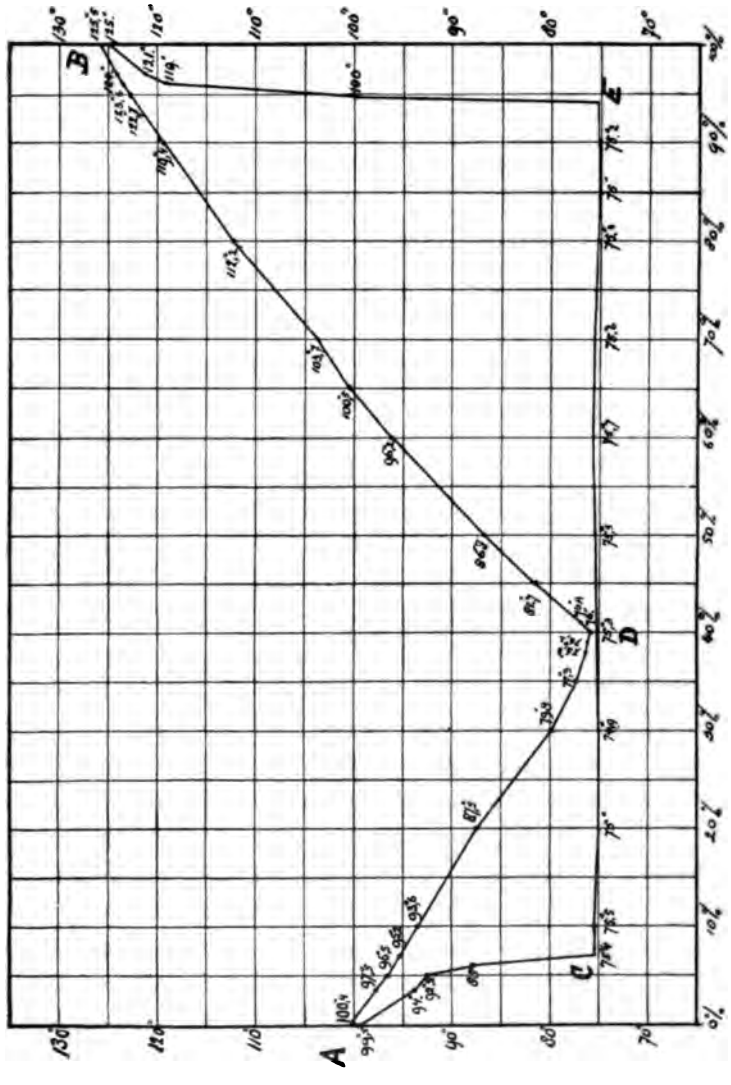
Dans l'eau les deux isomères sont insolubles. Ces chiffres montrent qu'il est impossible d'effectuer une séparation quantitative d'après ce procédé.

J'ai obtenu de meilleurs résultats en traçant la courbe de fusion pour des mélanges des combinaisons α et β [1]). J'ai déterminé dans ce but les trajectoires de solidification de mélanges des combinaisons α et β en quantités variables. J'ai réuni toutes les valeurs obtenues dans la figure ci-jointe. La ligne supérieure indique les points initiaux de la solidification, la ligne inférieure les points finaux. La figure montre qu'il existe un point eutectique pour un mélange de 60 % d'α et de 40 % de β combinaison; ce mélange fond comme une substance pure dans les limites d'un seul degré de température, à 76°—75°.3. De plus il ne sépare pas de substances pures par solidification, mais bien dans un certain rapport des mélanges à l'état solide; en effet pour tous les mélanges il n'existe pas de température eutectique pour tous les mélanges, comme point final de la solidification. Des mélanges contenant au plus 7 % du produit β et 6 % du produit α, présentent d'autres températures finales de solidification et d'autant plus élevées que le mélange se rapproche plus de la substance pure. Ces points finaux forment ensemble les lignes A C et B E. La direction de ces lignes et surtout la place des points C et E ne peuvent toutefois pas être déterminées d'une manière précise; pour cela il n'était pas nécessaire de déterminer les points finaux de la solidification avec la précision suffisante.

L'examen de la figure montre que la détermination quantitative des deux isomères par la détermination de la trajectoire de solidification peut être faite avec une précision relativement grande: chaque différence de degré pour le point initial de la solidification correspond

[1]) Cette méthode a été recemment et à plusieurs reprises employée par M. Holleman pour le dosage des isomères dans les produits de nitrification.

à une différence centésimale de 1 à 1.5 %. Mais comme les différences de lecture comportent au maximum 0°.5, la détermination quantitative est exacte à $^3/_4$ %, ce qui peut



être considéré comme très satisfaisant pour des substances si difficiles à séparer. Il va de soi qu'il est toujours suffisant de déterminer seulement le point initial de solidification

des mélanges, parce qu'ainsi la composition de ces mélanges est suffisamment établie. Si le point initial de solidification se trouve en dessous de 100°.4, point de fusion de la combination α, il peut appartenir à deux mélanges différents; dans ce cas il est suffisant d'ajouter un peu de l'une des deux subtances pures et de répéter la détermination du point de solidification. D'après que le point de solidification est plus élevé ou plus bas que le premier point trouvé, on peut déterminer la composition du mélange [1]).

A. Transformation a l'état de fusion.

I. *Sans catalyseur.*

En chauffant l'α-trithioacétaldéhyde sans addition de catalyseur il n'y a pas de transformation de l'isomère α en isomère β. Il était toutefois nécessaire de constater le fait avec certitude; il va de soi que la détermination des points initiaux de solidification dans le cas de tranformation ne pourrait rien indiquer au sujet de la composition quantitative des mélanges des deux isomères. L'α-trithioacétaldéhyde a été maintenue pendant quelque temps à une température peu supérieure à son point de fusion, à $\pm$ 106° dans un bain de saumure, et j'ai déterminé ensuite le point initial de solidification; j'ai constaté que ce point restait constant, même après 24 heures. Des mélanges des isomères α et β n'ont pas changé non plus; le mélange eutectique notamment, de 60 % d'α et de 40 % de β combinaison présentait encore, après avoir été chauffé pendant 30 heures à 102°, le point initial constant de solidification de 76°. En chauffant à des températures plus élevées, je n'ai pas non plus pu observer de transformation. Le produit α pur est resté inaltéré, après avoir été chauffé pendant 24 heures à 140°; ce n'est qu'en chauffant au dessus de 180° que j'ai pu observer quelque différence, mais cette différence provenait simplement d'une faible

---

[1]) Artifice employé la première fois par Salkowski, Ber., 18, 321.

décomposition avec production d'une coloration jaune. En chauffant dans des dissolvants, notamment à 81° dans le benzène, à 111° dans le toluène je n'ai pu observer de transformation.

II. *Avec des catalyseurs.*

1°. Action de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique produit une transformation rapide de l'α-trithioacétaldéhyde en β; si l'on fait passer du gaz chlorhydrique dans l'α-combinaison à l'état fondu, à $\pm$ 106°, au bain de saumure, la transformation est déjà tellement accentuée au bout d'environ 20 minutes que la substance d'abord liquide devient bientôt solide; il y a donc environ déjà 70 % de substance transformée. La transformation est réversible, car en faisant passer de l'acide chlorhydrique dans la combinaison β à l'état fondu on constate que cette dernière se transforme partiellement en produit α. Afin de déterminer la position de l'équilibre j'ai fait passer par 1 gr. de chacun des deux isomères pendant une heure du gaz chlorhydrique, l'isomère α étant maintenu à $\pm$ 106° au bain de saumure, l'isomère β à $\pm$ 126° au bain d'acide sulfurique. Le point initial de solidification était devenu, après dissolution dans le chloroforme, traitement par l'eau pour éliminer tout l'acide chlorhydrique et évaporation du chloroforme:

en partant de l'isomère α: 118°.2, correspondant à 88 %,
» » β: 118°.8, » à 11 %,

de produit transformé. Il se produit donc un équilibre quand le mélange contient environ 89 % d'isomère β. Si les résultats ne sont pas toujours parfaitement concordants, il faut l'attribuer à ce que les déterminations n'ont pas été faites à la même température; il est impossible de chauffer la combinaison α à 126° car il se produit par l'action de l'acide chlorhydrique à cette température une forte décomposition.

2°. Action de l'iode.

En chauffant les trithioacétaldéhydes avec de l'iode, on observe que l'isomère α de même que le β se transforment tous deux. L'isomère α se transforme toutefois plus rapidement que le β. J'ai chauffé 1 gr. de substance avec environ 0.03 gr. d'iode dans un tube scellé à $\pm$ 106°; après 15 minutes j'ai constaté que le produit devient solide, ce qui montre que la transformation a atteint déjà environ 70 %. Après avoir maintenu pendant une heure à 106° j'ai éliminé l'iode, après quoi j'ai constaté que le point initial de solidification était de 123°.6; il y avait donc 96 % de produit α transformé en produit β.

En chauffant la trithioaldéhyde β avec l'iode à raison de 0.03 gr. d'iode par gr. de substance à $\pm$ 126°, il se produit inversément une transformation de l'isomère β en l'isomère α. Après une heure de réaction, le point initial de solidification est 123°; il existe donc ici aussi un état d'équilibre nettement établi, de nouveau à raison de ce fait, que les deux réactions ne se passent pas à la même température; en effet il est ici, comme dans le cas de l'action de l'acide chlorhydrique, impossible d'opérer avec l'isomère α à $\pm$ 126°, car déjà une très faible quantité d'iode à cette température produit une décomposition. On peut toutefois arriver à la conclusion qu'il se produit un équilibre pour un mélange contenant $\pm$ 96 % d'isomère β.

L'iode produit la transformation même lorsqu'il est en très faible quantité; c'est ainsi qu'un gr. d'isomère α est transformé à $\pm$ 106° par un 0.001 gr. d'iode, après une heure à raison de 37 %, le point initial de solidification étant de 76°.5, et après 12 heures à raison de 47 % le point initial de solidification étant de 83°.9.

Si l'on chauffe avec cette quantité d'iode à une température plus élevée, la transformation est plus profonde, après 1 heure à 125° de 84 % pour un point initial de solidifi-

cation de 115°; mais la décomposition du produit est alors plus forte.

3°. Action du chlorure de zinc.

Le chlorure de zinc exerce une action intense sur la transformation de la trithioacétaldéhyde α en aldéhyde β; déjà de minimes quantités suffisent pour produire une transformation notable. Des quantités plus importantes provoquent une forte décomposition. Ici aussi se produit une réaction à équilibre; pour déterminer les conditions de cet équilibre, j'ai fait un essai avec 1 gr. de chacun des deux isomères que j'ai traité par 0.003 gr. de chlorure de zinc. Après 3 heures de réaction, à $\pm$ 106° pour l'isomère α, et à $\pm$ 126° pour l'isomère β, en tubes scellés, j'ai observé que le produit résultant de l'isomère α présentait un point initial de solidification de 124°.6, et le produit résultant de l'isomère β, de 124°.7, ce qui correspond à un équilibre très net pour 98 % d'isomère β. Je n'ai remarqué aucune trace de décomposition pour cette petite quantité de catalyseur.

B. Transformation a l'état solide.

1°. Action de l'iode.

A la température ordinaire l'α-composé est lentement transformé en son isomère β sous l'action de l'iode. J'ai fait agir sur 3 gr. d'α-trithioacétaldéhyde 0.03 gr. d'iode et j'ai fait fondre le tout pour rendre le mélange homogène. J'ai refroidi ensuite en plongeant le tube dans l'eau froide et ai divisé la masse en trois parties: dans la première j'ai éliminé au moyen d'hyposulfite l'iode présent et j'ai constaté que le point initial de solidification était 93°.4, correspondant à une transformation de 10 %; la 2e et 3e portion furent abondonnées, l'une à la lumière, l'autre à l'obscurité, pendant quatre mois. Après ce temps, le point initial de solidification était respectivement de 121°.3 et de 116°.4 correspondant à des quantités transformées de 93 et 85 %.

2°. Action de l'iode.

En chauffant les trithioacétaldéhydes avec de l'iode, on observe que l'isomère α de même que le β se transforment tous deux. L'isomère α se transforme toutefois plus rapidement que le β. J'ai chauffé 1 gr. de substance avec environ 0.03 gr. d'iode dans un tube scellé à $\pm$ 106°; après 15 minutes j'ai constaté que le produit devient solide, ce qui montre que la transformation a atteint déjà environ 70 %. Après avoir maintenu pendant une heure à 106° j'ai éliminé l'iode, après quoi j'ai constaté que le point initial de solidification était de 123°.6; il y avait donc 96 % de produit α transformé en produit β.

En chauffant la trithioaldéhyde β avec l'iode à raison de 0.03 gr. d'iode par gr. de substance à $\pm$ 126°, il se produit inversément une transformation de l'isomère β en l'isomère α. Après une heure de réaction, le point initial de solidification est 123°; il existe donc ici aussi un état d'équilibre nettement établi, de nouveau à raison de ce fait, que les deux réactions ne se passent pas à la même température; en effet il est ici, comme dans le cas de l'action de l'acide chlorhydrique, impossible d'opérer avec l'isomère α à $\pm$ 126°, car déjà une très faible quantité d'iode à cette température produit une décomposition. On peut toutefois arriver à la conclusion qu'il se produit un équilibre pour un mélange contenant $\pm$ 96 % d'isomère β.

L'iode produit la transformation même lorsqu'il est en très faible quantité; c'est ainsi qu'un gr. d'isomère α est transformé à $\pm$ 106° par un 0.001 gr. d'iode, après une heure à raison de 37 %, le point initial de solidification étant de 76°.5, et après 12 heures à raison de 47 % le point initial de solidification étant de 83°.9.

Si l'on chauffe avec cette quantité d'iode à une température plus élevée, la transformation est plus profonde, après 1 heure à 125° de 84 % pour un point initial de solidifi-

cation de 115°; mais la décomposition du produit est alors plus forte.

3°. Action du chlorure de zinc.

Le chlorure de zinc exerce une action intense sur la transformation de la trithioacétaldéhyde α en aldéhyde β; déjà de minimes quantités suffisent pour produire une transformation notable. Des quantités plus importantes provoquent une forte décomposition. Ici aussi se produit une réaction à équilibre; pour déterminer les conditions de cet équilibre, j'ai fait un essai avec 1 gr. de chacun des deux isomères que j'ai traité par 0.003 gr. de chlorure de zinc. Après 3 heures de réaction, à $\pm$ 106° pour l'isomère α, et à $\pm$ 126° pour l'isomère β, en tubes scellés, j'ai observé que le produit résultant de l'isomère α présentait un point initial de solidification de 124°.6, et le produit résultant de l'isomère β, de 124°.7, ce qui correspond à un équilibre très net pour 98 % d'isomère β. Je n'ai remarqué aucune trace de décomposition pour cette petite quantité de catalyseur.

B. Transformation a l'état solide.

1°. Action de l'iode.

A la température ordinaire l'α-composé est lentement transformé en son isomère β sous l'action de l'iode. J'ai fait agir sur 3 gr. d'α-trithioacétaldéhyde 0.03 gr. d'iode et j'ai fait fondre le tout pour rendre le mélange homogène. J'ai refroidi ensuite en plongeant le tube dans l'eau froide et ai divisé la masse en trois parties: dans la première j'ai éliminé au moyen d'hyposulfite l'iode présent et j'ai constaté que le point initial de solidification était 93°.4, correspondant à une transformation de 10 %; la 2e et 3e portion furent abondonnées, l'une à la lumière, l'autre à l'obscurité, pendant quatre mois. Après ce temps, le point initial de solidification était respectivement de 121°.3 et de 116°.4 correspondant à des quantités transformées de 93 et 85 %.

La transformation est donc à la lumière un peu plus rapide qu'à l'obscurité.

2°. Action de l'acide chlorhydrique.

Les deux trithioacétaldéhydes sont toutes deux insolubles dans l'eau. J'ai cependant remarqué que l'isomère α, en contact avec l'acide chlorhydrique ou avec de l'acide sulfurique aqueux, dans lesquels il semble aussi insoluble que dans l'eau, subit une transformation en l'isomère β.

J'ai fait les essais suivants: 1 gr. de la combinaison α ou β est pulverisé, et traité par 30 c.c. d'acide chlorhydrique concentré de densité 1.19 dans une fiole bien bouchée maintenue à la température de 35° C. A la fin de la réaction j'ai étendu avec de l'eau et extrait au moyen de chloroforme le produit obtenu. Après évaporation du chloroforme j'ai déterminé le point initial de solidification, et trouvé les chiffres suivants:

Temps.	Point initial de solifidication en partant de l'isomère.		Quantités transformées.	
	α	β	α	β
2 jours	122°	125°.5	94 %	0
9 jours	124°.2	125°.5	97 %	0
11 jours	124°.3	—	97 %	—

Il résulte de ce tableau que l'isomère β n'est pas transformé, tandis que l'isomère α se transforme en l'isomère β d'une manière très intense.

3°. Action de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique concentré décompose les deux trithioacétaldéhydes; les deux isomères s'y dissolvent très facilement sans dégagement de chaleur et sans coloration; petit à petit cependant la solution devient trouble, et le liquide prend une teinte jaune ou brune. En diluant avec de l'eau, il ne sépare qu'une masse sirupeuse que l'on ne peut faire

cristalliser. A mesure que la concentration de l'acide diminue, la solubilité diminue aussi. A la température ordinaire les isomères se dissolvent encore dans de l'acide à 80 %, et la décomposition se produit aussi longtemps que peut se faire la dissolution. C'est ainsi qu'à 40° l'acide sulfurique à 75 % peut encore dissoudre les deux isomères et provoque en même temps la décomposition. Il faut admettre que l'isomère α est d'abord transformé en isomère β lequel subit alors la décomposition par l'acide sulfurique; cela résulte du fait que l'acide sulfurique d'une concentration inférieure à 80 % transforme à la température ordinaire l'isomère α en isomère β.

Le tableau suivant résume l'action de l'acide sulfurique:

Temps.	Concentration de l'acide sulfurique.			
	85 %	80 %	78 %	75 %
5 minutes	76°.9	90°.6	95°.7	—
24 heures	décomposé	—	110°.2	—
40 heures	décomposé	113°.4	113°.3	—
6 jours	décomposé	—	—	113° (81 % de produit transformé.)

Afin de déterminer jusqu'à quel point la transformation de l'isomère α en isomère β est réalisable, j'ai pulverisé une quantité déterminée du produit α avec de l'acide sulfurique à 80 % et puis abandonné le mélange à la réaction. Après un certain temps j'ai extrait le produit avec du chloroforme et déterminé le point initial de solidification. Puis j'ai retraité la substance avec de nouvel acide et fait à nouveau l'extraction et l'examen de la solidification. J'ai trouvé:

après 8 jours un point initial de solidification de 122°.6
après 9 jours » » de 122°.8.

Un essai semblable pratiqué à une température plus élevée notamment à 40° avec de l'acide sulfurique de 75 % a donné après 18 heures un point initial de solidification de 124°.3; c'est le chiffre le plus élevé que j'ai pu obtenir.

L'isomère β n'est pas attaqué par l'acide sulfurique; dans de l'acide à 75 % par exemple, j'ai trouvé qu'après 6 jours de réaction le point initial de solidification était resté invariable à 125°.5; il en était de même au bout de 24 heures avec de l'acide à 80 %. C'est absolument l'analogue de ce qui se passe avec l'acide chlorhydrique aqueux; là aussi il n'y a pas de transformation de l'isomère β, et la transformation de l'isomère α atteint jusque 95 %, avec un point initial de solidification de 124°.3 dans les deux cas.

Pour expliquer ces résultats on peut émettre deux hypothèses. On peut admettre d'abord que l'isomère α peut être complètement transformé en l'isomère β; on peut ajouter que les dernières traces de l'isomère α sont soustraites mécaniquement à l'action ultérieure de l'acide, par le fait qu'elles sont entourées par les cristaux beaucoup plus volumineux de l'isomère β. On peut aussi admettre, en se basant sur la figure qui représente les points de solidification, avec le plus de vraisemblance, qu'ici le stade final de la transformation n'est pas la combinaison β pure, mais un mélange de corps α et β. La composition exacte est de détermination aussi peu certaine qu'il est possible d'établir la position exacte du point E dans la construction de la ligne de fusion. Quant à la stabilité de l'isomère β, on peut admettre un retard de la réaction en raison de l'excessive insolubilité de cet isomère β par rapport à l'insolubilité de l'isomère α.

C. Transformation en solution.

I. *Action du dissolvant jouant en même temps le rôle de catalyseur.*

1° Action du chlorure d'acétyle.

Les deux trithioacétaldéhydes se dissolvent facilement dans le chlorure d'acétyle; afin de pouvoir suivre la transformation de l'isomère α en isomère β j'ai chaque fois dissous 1 gr. de substance dans 5 c.c. de chlorure d'acétyle

et j'ai abandonné à température ordinaire [1]) pendant quelque temps. J'ai retiré la substance en versant le tout dans l'eau et en extrayant au moyen de chloroforme. Après évaporation du dissolvant j'ai déterminé le point initial de solidification.

Dans deux essais j'ai obtenu les résultats suivants:

Temps.	Point initial de solidification en partant de	
	α	β
24 heures	121°	122°.3
48 heures	121°.7	121°.5

L'action du chlorure d'acétyle conduit donc à ± 15° à un équilibre pour 93 % d'isomère β.

2°. Action de l'iodure d'éthyle.

Marckwald signale que ce catalyseur convient pour la transformation des isomères α en isomères β [2]). La réaction est réversible comme l'indiquent les chiffres suivants obtenus dans l'action de 1 gr. de substance et de 5 c.c. d'iodure d'éthyle, à 40°.

Temps.	Point initial de solidification en partant de		Limite.
	α	β	
7 jours.	120°.3	120°.4	91 % β.

Dans les deux réactions il s'est produit un peu d'iode libre que l'on a éliminé au moyen d'hyposulfite. Après évaporation de l'iodure d'éthyle dans le vide, j'ai déterminé le point initial de solidification du résidu, lequel était dans les deux cas exempt d'iode.

---

[1]) A des températures plus élevées, le chlorure d'acétyle agit sur la trithioaldéhyde, en produisant des substances résineuses.

[2]) Ber., **20**, 2817.

II. *Action de catalyseurs ajoutés au dissolvant.*

1°. Action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique.

J'ai fait quelques essais à 35°; en partant de 1 gr. de l'isomère α ou de l'isomère β, dissous dans 30 c.c. d'alcool absolu saturé par l'acide chlorhydrique. J'ai obtenu après 48 heures un point initial de solidification de 118°.6 en partant de l'isomère α et de 119° en partant de β, ce qui est la limite pour 89 % de produit β.

J'ai interrompu la réaction en versant le tout dans l'eau et en extrayant au moyen de chloroforme les cristaux qui se séparent. La présence de l'eau, en contradiction ici avec ce qui passe pour beaucoup d'autres transpositions atomiques intramoléculaires, n'a que peu d'influence. C'est ainsi que j'ai trouvé pour l'action d'une solution saturée d'acide chlorhydrique dans l'alcool à 96 %, après 48 heures à 35° les points initiaux suivants de solidification:

113°.8 en partant de l'isomère α, soit une transformation de 82 %
119°.5 » » β, » » » de 10 %.

La réaction n'est donc que faiblement rétardée par l'eau.

2°. Action du mélange de Beckmann.

J'ai fait les mêmes essais qu'avec l'alcool chlorhydrique: 1 gr. de chacun des deux isomères a été dissous dans 15 c.c. de mélange de Beckmann et abandonné ainsi quelque temps à 35°. J'ai alors traité par l'eau et extrait par le chloroforme. Les résultats sont les suivants:

Temps.	Point initial de solidification en partant de		Limite.
	α	β	
4 jours	119°.8	120°.8	92 % β.
6 jours	120°.1	120°.7	

L'agent catalyseur du mélange de Beckmann est l'acide chlorhydrique, certainement aussi le chlorure d'acétyle. L'acide acétique glacial et l'anhydride acétique n'ont que peu ou pas d'influence sur la transformation.

3°. Action de l'anhydride sulfurique en solution chloroformique.

La solution de l'anhydride sulfurique dans le chloroforme obtenue en agitant du chloroforme anhydre avec de l'acide sulfurique fumant, et en séparant les deux couches de liquide, est un excellent catalyseur.

J'ai fait avec cette solution deux séries d'expériences; j'ai dissous respectivement 1 gr. de combinaison α ou β dans 5 c.c. de solution de l'anhydride sulfurique contenant une fois 0.0052, une autre fois 0.0105 gr. d'anhydride. Après des intervalles déterminés j'ai interrompu la réaction en secouant la solution avec de l'eau. La solution chloroformique a ensuite été filtrée et le point initial de solidification déterminé après évaporation du dissolvant.

J'ai obtenu les chiffres suivants:

Temps.	Point initial de solidification en partant de			
	série A = 0 0052 gr. SO_3.		série B = 0.0105 gr. SO_3.	
	α	β	α	β
5 minutes	—	—	93°.9	—
10 „	90°.4	—	—	—
15 „	—	—	120°.6	121°.0
30 „	86° 9	—	121°.0	120°.7
2 heures	81°.2	—	120°.2	120°.2
4 „	—	—	—	119°.8
18 „	103°.8	121°.4	—	...
24 „	—	—	—	—
3 jours	116°.7	121°.0	—	—
4 „	120°.6	120°.8	—	—

Dans les deux cas on arrive donc au même équilibre, notamment environ 90 % d'isomère β. La vitesse avec

laquelle ce stade est atteint, est très variable. Les valeurs trouvées pour la série B montrent que la réaction est très rapide, qu'elle est effectuée entre 15 et 30 minutes. Quand l'action se prolonge le produit se décompose, ce que montrent fort nettement les chiffres obtenus. Dans la série A je n'ai observé aucune décomposition; à l'appui de cette affirmation je puis encore citer les chiffres suivants, obtenus dans l'action de 0.005 gr. d'anhydride sulfurique pendant 12 jours. J'ai obtenu ainsi 120.4 comme point initial de solidification en partant de l'isomère α, et 120°.6 pour l'isomère β.

4°. Action du chlorure de sulfonyle en solution chloroformique.

Ce catalyseur m'a donné un résultat analogue à celui que j'ai obtenu avec de l'anhydride sulfurique. Je n'ai fait que quelques essais afin d'établir la place de l'état d'équilibre entre l'isomère α et l'isomère β. Un gr. de chacun des deux isomères a été dissous dans 5 c.c. de chloroforme sec auxquels j'avais ajouté 3 gouttes de chlorure de sulfonyle. J'ai obtenu ainsi, à température ordinaire, une transformation rapide jusqu'à un équilibre de 90 % d'isomère β:

point initial de solidification en partant de $\alpha = 119°.1$,
» » » » $\beta = 119°.4$.

5°. Action de l'iode en solution.

La transformation produite par l'iode en solution est si faible que les résultats obtenus ne méritent pas d'être signalés. J'ai toutefois eu l'occasion de constater à maintes reprises, l'action importante du dissolvant. Pour les détails de ces essais je renvoie le lecteur à ma thèse de doctorat.

Aperçu des résultats.

J'ai obtenu les résultats suivants au cours des diverses transformations que j'ai étudiées:

a) A l'état fondu, pour l'isomère α à $\pm$ 106°, pour l'isomère β à $\pm$ 126°.

Catalyseur.	Point initial de solidification.	Limite.
1° Acide chlorhydrique gazeux.	En partant de α : 118°.2 " β : 118°.8	89 % β.
2°. Iode.	" α : 123°.6 " β : 123°.0	96 % β.
3°. Chlorure de zinc.	" α : 124°.6 " β : 124°.7	98 % β.

b) A l'état solide.

1°. Acide chlorhydrique de densité 1.19.	En partant de α : 124°.3 " β : 125°.5	97 % rien.
2°. Acide sulfurique dilué.	" α : 124°.3 " β : 125°.5	97 % rien.

c) En dissolution.

I. *Le dissolvant servant de catalyseur.*

1°. Chlorure d'acétyle à $\pm$ 15°.	En partant de α : 121°.7 " β : 121°.5	93 % β.
2°. Iodure d'éthyle à 40°.	" α : 120°.3 " β : 120°.4	91 % β.

II. *Le catalyseur étant ajouté au dissolvant.*

1°. Alcool absolu chlorhydrique à 35°.	En partant de α : 118° 6 " β : 119°.0	89 % β.
2°. Mélange de Beckmann à 35°.	" α : 120°.1 " β : 120°.7	92 % β.
3°. Anhydride sulfurique dans le chloroforme à $\pm$ 15°.	" α : 120°.6 " β : 120°.8	92 % β.
4°. Chlorure de sulfonyle dans le chloroforme à $\pm$ 15°.	" α : 119°.1 " β : 119°.4	90 % β.

La transformation de la trithioacétaldéhyde α en β est évidemment une réaction à équilibre; si dans le groupe *b* je n'ai pu observer de transformation de l'isomère β, cela

est dû, ainsi que je l'ai expliqué plus haut, à un retard de la réaction.

Je dois aussi faire observer que les limites obtenues ne sont pas constantes. Dans les réactions avec le chlorure d'acétyle, l'alcool chlorhydrique et le mélange de Beckmann, j'ai précipité rapidement le tout avec de l'eau; la teneur du précipité en isomère α et en isomère β n'a pu être ainsi influencée et la détermination du point initial de solidification rend donc un compte exact de l'état de l'équilibre des substances en solution. Cet état d'équilibre varie avec le dissolvant, ainsi qu'on l'a observé pour la plupart des autres isomères.

L'équilibre ne doit donc pas être le même lorsqu'il se produit sous l'action de catalyseurs sur les trithioaldéhydes à l'état fondu. On pouvait cependant s'attendre, par l'action de l'iode, du chlorure de zinc et l'acide chlorhydrique gazeux sur ces substances à l'état fondu, à obtenir le même équilibre, puisque un catalyseur par définition n'a aucune action sur la position de l'équilibre, mais seulement sur la vitesse avec laquelle cet équilibre est atteint. Dans mes expériences je trouve cependant des limites différentes qui ne diffèrent pas moins de 9 %. On retrouve la même chose dans l'action de l'anhydride sulfurique et du chlorure de sulfonyle, qui dans le même dissolvant, le chloroforme, conduisent à des limites variables.

Ce résultat était certainement trop étrange pour l'accepter tout simplement; j'avais lieu de supposer que la conclusion tirée des expériences était faussée par la formation de produits de décomposition dans les diverses transformations. Il était donc important de les rechercher dans les produits de la réaction. Dans certaines réactions j'ai pu démontrer l'existence de petites quantités d'impuretés; c'est ainsi que dans l'action de l'iode il se produit toujours une faible coloration, de même que dans l'emploi de gaz chlorhydrique comme catalyseur. Dans l'action de ces deux catalyseurs la limite trouvée est aussi la moins accentuée. Mais la

différence entre ces limites, soit 7 % est trop élevée pour pouvoir admettre ici la seule influence de la faible quantité présente d'impuretés. Cependant on peut encore admettre qu'il existe un équilibre, probablement vers 98 % comme celui que l'on obtient avec le chlorure de zinc; le mélange présente alors, à la suite de la présence des produits de décomposition, un point de solidification plus bas que celui qui correspond à la composition exacte du mélange.

Ce raisonnement n'est absolument pas applicable pour les résultats que j'ai obtenus dans l'action de l'anhydride sulfurique et le chlorure de sulfonyle; ici il ne peut être question d'impuretés et les limites sont très nettement établies. Il est aussi à remarquer que par l'action de l'anhydride sulfurique et du chloroforme, même après 12 jours de réaction j'ai observé la même limite Je crois pouvoir en conclure qu'ici aussi on peut atteindre en réalité des limites variables d'après les catalyseurs employés.

II. α- et β-TRITHIOBENZALDÉHYDE.

Comme je l'ai indiqué plus haut il existe deux isomères trithioniques de l'aldéhyde benzoïque. On a autrefois supposé que la substance que Baumann a démontré être une thiobenzaldéhyde fortement polymerisée, et formée de 10 à 12 molécules était un troisième isomère. Cette substance se produit lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré au travers d'une solution alcoolique de benzaldéhyde. Cette réaction n'engendre pas de trithioaldéhydes qui se forment seulement en présence d'un agent de condensation, dont le mieux approprié semble bien être l'acide chlorhydrique.

Quand on fait passer de l'hydrogène sulfuré par une solution chlorhydrique de benzaldéhyde il se produit un mélange de trithiobenzaldéhyde α et β, et d'autant plus de β que la concentration de l'acide chlorhydrique est plus grande et que la température est plus élevée. Si la teneur

en acide chlorhydrique est faible, il se produit en dehors des deux trithio-isomères une quantité plus ou moins grande de la thiobenzaldéhyde polymérisée.

J'ai préparé l'isomère α comme suit: j'ai fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de 50 gr. d'aldéhyde benzoïque dans 200 c.c. d'alcool auquel j'avais ajouté 100 c.c. d'alcool chlorhydrique saturé, en ayant soin de refroidir à $\pm$ —15°. Les cristaux qui se séparent après quelques heures ont été extraits au moyen de benzène bouillant. Par refroidissement la combinaison α reste dissoute, tandis que l'isomère β très peu soluble se sépare par cristallisation. On obtient l'isomère α à l'état pur en précipitant prudemment la solution benzénique par l'alcool. Le point de fusion est de 166°—167°; à une température plus élevée la substance commence à se décomposer.

L'isomère β s'obtient en élevant la concentration de l'acide chlorhydrique avant de traiter par l'hydrogène sulfuré. Mais cette méthode présente l'inconvénient que l'acide chlorhydrique concentré décompose rapidement la substance. J'ai préféré pour ce motif préparer l'isomère β aux dépens de la thiobenzaldéhyde polymère que l'on peut obtenir facilement en grande quantité. Cette combinaison se présente sous l'aspect d'une masse amorphe, plastique, plus ou moins élastique, rouge pâle, soluble dans le benzène et dans le chloroforme, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. On obtient la β-trithiobenzaldéhyde aux dépens de ce polymère, en dissolvant ce dernier dans le benzène et en chauffant cette solution avec un peu d'iode. Au bout de quelques minutes on voit cristalliser la β-trithiobenzaldéhyde insoluble dans le benzène. Après recristallisation du benzène, ou mieux du xylène ou du nitrobenzène le produit est pur. Il fond à 225°—226° en se décomposant; il cristallise avec une molécule de benzène de cristallisation [1]).

---

[1]) C'est d'ailleurs une propriété générale des β-trithioaldéhydes aromatiques, à l'exception de l'aldéhyde β-trithiocinnamique.

Transformation de la trithiobenzaldéhyde α en son isomère β.

Il est impossible pour les trithiobenzaldéhydes d'établir la composition des mélanges d'après la courbe des points de solidification. J'ai constaté en effet qu'en chauffant à peine au-dessus du point de fusion l'isomère α de même que l'isomère β subit une forte décomposition avec formation de résines. Mais par contre la détermination quantitative des deux isomères a pu se faire très bien par la différence de solubilité. Ainsi qu'il résulte du tableau suivant, la solubilité de la β-trithiobenzaldéhyde est très faible, tandis que l'isomère α se dissout très facilement dans la plupart des dissolvants.

100 gr. de dissolvant à 25°.	α	β
Ether	1.09 gr.	0.37 gr.
Alcool éthylique	0.20 „	0.04 „
Alcool méthylique	0.17 „	0.04 „
Acétone	2.45 „	1.12 „
Chloroforme	11.11 „	0.20 „
Sulfure de carbone	5.81 „	0.22 „
Benzène	6.08 „	0.014 „
Acétate d'éthyle	2.05 „	0.93 „

J'ai donc eu recours, pour mes déterminations quantitatives, à l'emploi du benzène qui dissout à peine l'isomère β, mais qui dissout par contre très facilement l'isomère α. En traitant les produits obtenus dans mes divers essais par du benzène, je suis parvenu à retirer la combinaison α qui s'y trouvait encore. Cette méthode que j'ai controlée par différents essais, est plus exacte que la pesée de l'isomère β, c'est à dire de la partie insoluble dans le benzène.

I. *Transformation sans catalyseurs.*

A. Transformation a l'état fondu

En contradiction avec ce que l'on observe avec l'α-trithioacétaldéhyde, l'α-trithiobenzaldéhyde simplement chauffée,

sans catalyseur, se transforme en son isomère β. En chauffant au-dessus du point de fusion, il se produit, comme je l'ai dit plus haut une décomposition, accompagnée d'une forte production de couleur. En extrayant par le benzène, j'ai constaté cependant qu'une très faible quantité de substance est devenue insoluble. Le point de fusion, respectivement dans deux essais de 209° et 212°, a montré d'ailleurs que la partie insoluble était de la β-trithiobenzaldéhyde impure.

B. Transformation en dissolution.

A l'état de solution, l'isomère α chauffé se transforme en isomère β. En chauffant dans le benzène bouillant, à 81°, on constate qu'au bout de 10 heures il se forme 2.9 % d'isomère β. Dans d'autres dissolvants à point d'ébullition plus élevé, la transformation est plus forte; dans le toluène bouillant, à 111°, on obtient 17.4 % de l'isomère β après 6 heures. A une température plus élevée encore, par exemple dans le xylène ou le nitrobenzène bouillant, la transformation est encore plus considérable, mais alors le produit se décompose partiellement.

La transformation dans le toluène bouillant sans catalyseur m'a permis d'établir, par une détermination de vitesse réactionnelle que la transformation de la trithioaldéhyde α en β est une réaction intramoléculaire; cette détermination a conduit, notamment dans l'emploi de la formule des réactions monomoléculaires $K = \frac{1}{T} \log \frac{a}{a-x}$, à des valeurs suffisamment concordantes de K, en moyenne 0.029.

II. *Transformation avec des catalyseurs.*

A. En dissolution.

1°. Action du chlorure d'acétyle.

La combinaison α se dissout facilement dans le chlorure d'acétyle; la transformation par cette substance est très rapide, et il se produit bientôt de l'isomère β qui cristallise

en longues aiguilles, même avant que l'isomère α soit complètement dissous. J'ai employé 0.5 gr. de trithiobenzaldéhyde α que j'ai dissous dans 20 c.c. de chlorure d'acétyle; déjà au bout de 5 minutes, 95.5 % étaient transformés en isomère β. Dans un autre essai que j'ai prolongé pendant 24 heures, j'ai constaté que l'isomère α était totalement transformé.

2°. Action du mélange de Beckmann.

0.5 gr. de trithiobenzaldéhyde α sont dissous dans 25 c c. de mélange de Beckmann, et après 48 heures de contact à 35° C. 87.4 % de la substance s'étaient transformés en l'isomère β.

3°. Action de l'anhydride sulfurique en solution chloroformique.

Avec ce catalyseur j'ai obtenu une transformation complète de l'aldéhyde α en son isomère β, après 20 heures d'action à la température ordinaire; j'avais opéré sur 0.5 gr. de l'isomère α dissous dans 5 c.c. de chloroforme contenant 0.005 gr. d'anhydride sulfurique.

4°. Action de l'iode.

L'iode produit aussi une rapide transformation; le dissolvant dans lequel se produit la réaction a une très grande influence sur la vitesse, ainsi que le montrent les essais suivants: j'ai dissous 0.5 gr. de trithiobenzaldéhyde α et 0.01 gr. d'iode dans 15 c.c. de dissolvant Après 91 heures de réaction à 35° j'ai obtenu les chiffres suivants:

Dissolvants.	Quantités tranformées.
Chloroforme	100 %
Sulfure de carbone	77.6 %
Toluène	59.5 %
Benzène	34.4 %

B. A l'état solide.

1°. Action de l'acide chlorhydrique

En employant comme catalyseur de l'acide chlorhydrique aqueux j'ai observé une transformation très nette. Au bout de 24 heures d'action à 35°, la réaction étant effectuée avec 0.5 gr. de trithiobenzaldéhyde α et 30 c.c. d'acide de densité 1.19, j'ai constaté une transformation de 17.2 % en isomère β.

En solution alcoolique, la transformation est bien plus rapide quoique l'isomère α soit à peu près insoluble dans ce dissolvant. Ce catalyseur, en agissant sur 0.5 gr. de l'isomère α, et 25 c.c. d'alcool absolu dans lequel le catalyseur se trouvait dissous à saturation, a donné les résultats suivants:

après 24 heures à 35°, transformation de 94.9 %
après 40 „ „ 40°, „ „ 100 %.

Il est intéressant de noter ici que la transformation va aussi loin que celle qu'on observe avec le mélange de Beckmann, dans lequel l'isomère α est parfaitement soluble.

2°. Action de l'acide sulfurique.

La transformation en isomère β n'est que très faible; de l'acide à 85 % n'a donné au bout de 24 heures à température ordinaire qu'une transformation de 4 à 5 %.

Il résulte de mes expériences que la transformation de la trithiobenzaldéhyde α en son isomère β est une réaction non réversible; j'ai pu le constater, en dehors des cas de transformation rapide et totale, pour l'action de l'iode, de l'anhydride sulfurique, du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique, en faisant agir ces catalyseurs sur l'isomère β, et en examinant le produit final de la réaction; en déterminant la solubilité de ce produit dans l'acétone, pour obtenir des valeurs plus élevées, j'ai constaté que l'isomère β était resté intact; en effet j'ai trouvé une solu-

bilité de 1.19 % tandis que le produit pur se dissout à raison de 1.12 %.

Il en résulte donc que l'isomère β ne subit pas de transformation; il serait peut être plus exact de dire que pour les trithiobenzaldéhydes la réaction conduit aussi à un équilibre, qui se trouve si près de l'isomère β qu'on ne peut le déterminer.

Ce travail a été exécuté sous la direction de mon regretté maitre, M. le Prof. Lobry de Bruyn.

Amsterdam.

Lab. de chimie Organique

Sur l'-$\alpha\,\alpha'$-tétraméthylpipéridine et quelques dérivés,

PAR *M. M.* A. P. N. FRANCHIMONT ET H. FRIEDMANN.

Il y a plus de vingt ans que M. E. FISCHER [1]) réduisit la triacétonine par l'acide chlorhydrique et l'étain et qu'il dit que probablement il se forme une tétraméthylpipéridine. Un an plustard, en traitant le chlorhydrate de γ-mono-iod-tétraméthylpipéridine en solution aqueuse avec l'amalgame de sodium, il [2]) obtint une base ressemblant beaucoup à la triacétonine, mais dont, faute de matière, il ne put démontrer que c'était réellement la tétraméthylpipéridine attendue. L'année suivante CANZONERI ET SPICA [3]) ont réduit la déhydrotriacétonamine tant par l'acide chlorhydrique et le zinc que par l'acide iodhydrique, et enfin par l'amalgame de sodium ou par le sodium et l'alcool. Excepté dans le premier cas, ils obtinrent entr'autres une huile, bouillant entre 150° et 160° ou mieux de 152°—153°, qui n'était pas disaient-ils l'acétonine de FISCHER. Un dosage de carbone et d'hydrogène et la teneur en platine d'une combinaison chloroplatinique leur fit admettre, que c'était la tétraméthylpipéridine, mélangée avec une méthylpipéridine moins méthylée. Ils supposaient que, par la distillation, la tétraméthylpipéridine se décomposerait partiellement avec pro-

---

[1]) Ber. **16**, p. 1605 (1883).

[2]) B. **17**, p. 1792 (1884).

[3]) Gazz. chim. ital. **15**, p. 1 (1885).

duction de triméthylpipéridine et peut-être aussi de diméthylpipéridine et ajoutaient que cette manière de voir n'est pas étrange et qu'une pipéridine de cette constitution ne saurait être stable. Depuis ce temps aucune publication sur la tétraméthylpipéridine n'a été trouvée par nous. Elle n'est mentionnée ni dans le Handbuch de Beilstein, ni dans le Lexikon de Richter.

Comme nous voulions nous servir de l'-α α'-tétraméthylpipéridine pour d'autres recherches, nous l'avons préparée en partant de la phorone fournie par le commerce. Elle fut transformée d'abord en triacétonamine selon la méthode de Guareschi [1]), méthode très facile et d'un excellent rendement. La triacétonamine fut réduite selon E. Fischer [2]) avec l'amalgame de sodium en solution faiblement acide (H Cl). Déduction faite de la pseudotriacétonalcamine (séparée par l'éther), le rendement en triacétonalcamine ne laisse rien à désirer.

Afin de remplacer le groupe O H de la triacétonalcamine par l'hydrogène, nous avons d'abord remplacé ce groupe par l'iode et par le brome. La γ-iodtétraméthylpipéridine, sous la forme de son iodhydrate, fut obtenue selon Samtleben [3]) en chauffant la triacétonalcamine avec l'acide iodhydrique le plus fort pendant une heure à 150°.

La γ-bromtétraméthylpipéridine fut préparée de la même façon avec quatre fois son poids d'acide bromhydrique saturé à 0°, mais, comme le rendement était mauvais, nous avons chauffé à 150° pendant deux heures et demie. Le rendement en bromhydrate de bromtétraméthylpipéridine n'était encore que de 50 %. Cependant on peut regagner le bromhydrate de l'alcamine non attaquée, des

[1]) Cette méthode veut qu'on agite la phoro pulvérisée (25 gr.) avec de l'ammoniaque aqueuse de 0,925 (80 c.c.) jusqu'à ce qu'elle se soit dissoute, ce qui exige plusieurs jours, et qu'on évapore la solution au bain-marie. Atti d. R. Acc. d. Scienze di Torino. Vol. **29** p. 680 (1893—1894).

[2]) Ber. **17** p. 1789 (1884).

[3]) Ber. **32** p. 664 (1899).

eaux mères et de l'acide bromhydrique, par évaporation et en traitant celui-ci avec deux fois son poids d'acide bromhydrique de la façon indiquée, on obtient encore un rendement de 50 % de celui-ci et ainsi de suite.

Après plusieurs essais infructueux pour réduire ces corps halogénés, nous nous sommes enfin arrêtés à la méthode suivante, qui nous a fourni des résultats presque théoriques. Elle est basée sur la réaction bien connue du couple de Gladstone et Tribe, c'est à dire, l'action du zinc recouvert de cuivre sur des corps halogénés en présence d'alcool, et exige dans notre cas comme conditions essentielles, non seulement l'emploi d'alcool absolu, mais aussi celui d'un grand excès de zinc.

250 gr. de zinc en limaille grossière sont recouverts de 50 c. c. d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre à 5 % qu'on remplace après décoloration par une nouvelle quantité de 50 c. c., ce qu'on répète six fois. On lave ensuite à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne contienne plus de trace de sulfate, puis on continue le lavage, d'abord à l'alcool ordinaire, enfin à l'alcool absolu, pour éliminer l'eau. On y ajoute 20 gr. du bromhydrate de γ-bromtétraméthylpipéridine finement pulvérisée, en suspension dans 175 c. c. d'alcool absolu, on bouche légèrement le vase et l'on remue de temps en temps. Après quelque temps (24 heures) on voit se dégager de petites bulles de gaz, dont la quantité augmente chaque jour. Quand toute la poudre blanche du bromhydrate a disparu la réaction est terminée; on filtre alors et lave à l'alcool. Le filtrat se trouble (par quelque combinaison zincique), on y fait passer un courant de gaz sulfhydrique pour éliminer le zinc, ce qui réussit. On filtre et on évapore au bain-marie pour faire cristalliser le produit, ou bien on ajoute de l'éther; il se dépose alors en fines aiguilles incolores, qui recristallisées dans l'alcool forment des plaques quadrangulaires. Le rendement est suffisant car 20 gr. du bromhydrate de γ-bromtétraméthylpipéridine ont fourni 14.3 gr. du produit de la réduction.

C'est le bromhydrate de tétraméthylpipéridine, ainsi que le démontre l'analyse.

0.5229 gr. ont donné 0.4428 gr. Ag Br.
0.1966 gr. „ „ 0.3481 gr. CO_2 et 0.1571 gr. H_2O.
0.1724 gr. „ „ 10 c. c. d'Az à 21° et 771 m. m.
Donc trouvé: C 48.28; H 8.88; Az 6.71; Br 36.30.
Calculé pour C_9H_{20} Az Br: C 48.64; H 9.—; Az 6.30; Br 36.03.

Il se distingue du bromhydrate de γ-bromtétraméthylpipéridine par sa plus forte solubilité dans l'alcool et dans l'eau, qui est cependant moindre que celle du bromhydrate de l'alcamine.

Chauffé il se sublime sans se fondre.

C'est au moyen de ce bromhydrate que nous avons préparé l'amine libre, qui possède une odeur toute particulière, et qui, quoique liquide elle-même à la température ordinaire, se combine facilement à l'eau pour former un hydrate cristallisé.

Pour obtenir l'amine libre on prend une solution à peu près saturée du bromhydrate dans l'eau et on y ajoute dans un entonnoir à séparation de la potasse caustique solide en grand excès pour empêcher la formation de l'hydrate. Si l'on tient l'entonnoir à environ 30° on peut facilement séparer la solution potassique du liquide huileux incolore qui surnage; ce liquide est ensuite séché sur la potasse caustique solide et distillé.

Il passe alors entre 155°.5 et 156°.5 sous une pression de 760 m. m.

L'analyse fournit les chiffres suivants:

0.1804 gr. donnèrent 15.5 c. c. d'Az à 15° 765 m. m.
0.1922 gr. „ 0.5398 gr. CO_2 et 0.2334 gr. H_2O.
Donc trouvé: C 76.59; H 13.49; Az 10.10.
Calculé pour $C_9H_{19}Az$: C 76.59; H 13.47; Az 9.9.

C'est donc la tétraméthylpipéridine $\alpha.\alpha'$-cherchée, à l'état pur.

Son poids spéc. déterminé à 16°2 dans un petit picnomètre est de 0.8367 par rapport à l'eau de 4° C.

Elle est soluble dans l'éther et volatile avec les vapeurs d'eau; dans ce dernier cas on voit dans le réfrigérant se former un corps solide, qui se liquéfie facilement, c'est l'hydrate.

Si l'on ajoute de l'eau à l'amine il se forme immédiatement une substance solide nageant sur l'eau, se liquéfiant facilement et se sublimant en de longues aiguilles contre les parois du vase. Placées dans un exsiccateur sur la potasse solide ces aiguilles semblent perdre de l'eau, du moins elles se liquéfient. Pour connaître à peu près la quantité d'eau que contient l'hydrate nous avons mis une quantité pesée de l'amine dans un vase conique avec bouchon en verre et nous y avons ajouté de l'eau en petites quantités à la fois; lors que nous fûmes arrivés à quatre molécules, il nous semblait que l'eau n'était plus absorbée. Après quelque temps il s'était formé contre la paroi de très belles aiguilles longues de deux centimètres, qu'on a recueillies et immédiatement analysées.

0.2052 gr. donnèrent 0.3799 gr. CO_2 et 0,2198 gr. H_2O.
Donc trouvé: C 50.49; H 11.9.
Calculé pour $C_9H_{19}Az + 4\,H_2O$: C 50.74; H 12.67.

Il semble donc que l'hydrate de la tétraméthylpipéridine contienne quatre molécules d'eau. Il fond à 28°.

Le chlorhydrate de la tétraméthylpipéridine cristallise en aiguilles très luisantes. Il se dissout assez facilement dans l'eau et dans l'alcool. Comme le bromhydrate il se laisse sublimer sans se fondre.

0.6582 gr. donnèrent 0.5250 gr. Ag. Cl.
Donc Cl trouvé: 19.95 %.
Calculé pour $C_9H_{20}AzCl$: 20 %.

Une solution alcoolique du chlorhydrate, additionnée de chlorure platinique et précipitée par l'éther, fournit une combinaison platinique — le chloroplatinate de tétraméthylpipéridine — qui fut recristallisée par l'eau dans laquelle elle se dissout facilement à chaud, peu à froid. Elle forme des prismes de couleur rouge-orangé, qui à 240° prennent une teinte plus foncée et se fondent à 262°.

Un dosage de platine fournit le résultat suivant: 0.3530 gr. donnèrent 0.0986 gr. de Pt.

Trouvé: Pt 27.93 %.
Calculé pour $C_{18}H_{40}Az_2Cl_6Pt$: Pt 27.97 %.

Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

Une solution aqueuse du chlorhydrate de tétraméthylpipéridine donne avec une solution de chlorure aurique un précipité jaune, qui se dissout lors qu'on chauffe le liquide et cristallise par le refroidissement en belles aiguilles jaune d'or, qu'on recristallisa dans l'eau jusqu'à point de fusion constant, qui fut trouvé à 165°.

Séché à 100° 0.2748 gr. donnèrent 0.1124 gr. d'Au.
Trouvé: Au 40.90 %.
Calculé pour $C_9H_{20}AzCl_4$ Au: Au 40.98 %.

C'est donc le chloraurate de la tétraméthylpipéridine [1]).

Le sulfate acide cristallise dans l'eau sous forme de prismes incolores, translucides, solubles dans l'alcool. Son point de fusion se trouve à 174°.

0.6205 gr. donnèrent 0.6029 gr. Ba SO_4.
Donc trouvé: SO_4H_2 40.86 %.
Calculé pour $C_9H_{19}AzH_2SO_4$: SO_4H_2 41 %.

Le sulfate neutre, obtenu en évaporant la solution aqueuse alcaline jusqu'à cristallisation, fond à 270°. Il se dissout facilement dans l'eau moins dans l'alcool.

1.154 gr. donnèrent 0.6937 gr. $BaSO_4$.
Donc trouvé: SO_4H_2 25.28 %.
Calculé pour $(C_9H_{19}Az)_2$ H_2SO_4: SO_4H_2 25.78 %.

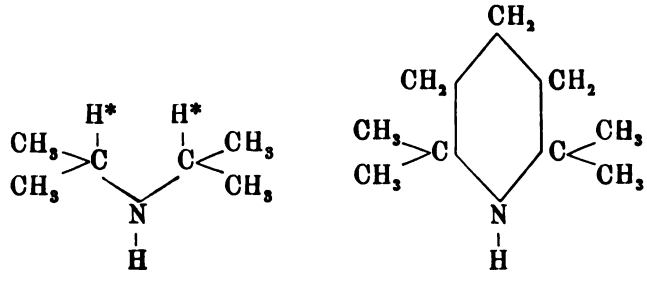
Nous n'avons pas réussi à obtenir au moyen du sulfate, l'urée substituée. Sa solution additionnée de la quantité

---

[1]) Mr. Fischer l. c. ayant décrit le chloraurate de la triacétonine, sans indiquer qu'il avait un point de fusion défini, nous avons préparé ce corps, qui cristallise aussi en aiguilles jaunes, mais plus fortes que celles de la tétraméthylpipéridine, fondant à 176°. La combinaison aurique est donc un moyen assez simple pour distinguer ces deux bases, qui d'ailleurs se ressemblent beaucoup.

équivalente d'isocyanate de potassium récemment préparé et évaporée dégagea un gaz et répandit la forte odeur de la tétraméthylpipéridine libre. Du résidu on ne put extraire par l'alcool qu'un peu d'urée ordinaire. Nous n'avons pas poursuivi cette réaction.

A cette occasion nous voulons rappeler que déjà avant 1889 M. VAN DER ZANDE [1]), voulant préparer la diisopropylurée asymmétrique, a rencontré une difficulté du même ordre. La solution du sulfate de diisopropylamine et d'isocyanate de potassium déposait du sulfate de potassium et dégagea par l'évaporation du dioxyde de carbone, de l'ammoniaque et de l'amine, sans produire l'urée substituée et, ce n'est que par un petit truc qu'il réussit enfin à obtenir un peu de diisopropylurée, environ 7 % de l'amine employée. Avec la dipropylamine normale il n'eut aucune peine à se procurer la dipropropylurée. En comparant la formule de la diisopropylamine à celle de la tétraméthylpipéridine



on voit tout de suite l'analogie de la structure de ces deux corps. Il n'y a que les deux atomes d'hydrogène, marqués d'un astérisque, de la diisopropylamine, qui sont remplacés par le groupe hydrocarboné bivalent $CH_2—CH_2—CH_2$ et les difficultés, qu'on rencontre dans quelques réactions

---

[1]) Ce Rec. 8, p. 230 (1889).

de ces corps pourrait en être une d'ordre stérique [1]) surtout parce que la pipéridine, la dipropylamine normale, la diéthylamine etc. ne présentent pas cette difficulté.

Ainsi que nous l'avons dit au commencement de ce mémoire la tétraméthylpipéridine devait nous servir pour d'autres recherches. D'abord pour étudier l'action de l'acide azotique réel sur ses uréthanes et la comparer à celle qu'il exerce sur la pipéryluréthane. Mais en voulant préparer les uréthanes une difficulté, analogue à celle que nous avons déjà mentionnée pour la préparation de l'urée, se présentait, c'est à dire l'extrême lenteur avec laquelle la tétraméthylpipéridine réagit.

Tandis que pour faire réagir la pipéridine sur un éther chloroformique, il faut, pour éviter une trop violente réaction, diluer avec de l'éther, refroidir ou exécuter la réaction dans l'eau, on peut impunément mêler la tétraméthylpipéridine avec l'éther chloroformique. En opérant en solution aqueuse la tétraméthylpipéridine donne un hydrate et ne réagit pas ou presque pas. En solution éthérée la réaction est encore très lente, il se dépose en effet après quelque temps du chlorhydrate de l'amine et on perçoit l'odeur caractéristique de l'uréthane mais même après quatre semaines la réaction était loin d'être terminée. Un chauffage de la solution jusqu'à l'ébullition n'est guère plus efficace.

Enfin nous avons versé les deux corps dans la proportion d'une molécule de l'amine, au lieu de deux, sur une molécule du chloroformiate méthylique dans un flacon fermé

---

[1]) Une différence d'un genre analogue avait déjà été remarquée par l'un de nous et publiée en 1885 (Ce Rec. 4, p. 396, 397, 399), lors de recherches concernant l'action de l'acide azotique réel sur les acides bibasiques, entre les acides propyl- et isopropylmaloniques L'acide propylmalonique est vivement attaqué et la réaction est terminée au bout d'une demi-heure. L'acide isopropylmalonique est très lentement attaqué et la réaction n'est pas encore complète en 24 heures.

par un tube à chlorure de calcium et nous l'avons abandonné pendant dix jours. Après ce temps la réaction n'était pas encore terminée. On a ajouté de l'acide chlorhydrique très faible pour dissoudre le chlorhydrate et l'amine libre et l'on a réuni, au moyen d'un peu d'éther, l'uréthane et l'éther chloroformique en excès, nageant dans la solution. Puis on sépara la solution éthérée, qui fut lavée à plusieurs reprises avec une faible solution de carbonate sodique puis avec de l'eau, et enfin séchée sur du sulfate de sodium anhydre fondu. La distillation fractionnée fournit un liquide, bouillant entre 227° et 230°, mais contenant encore du chlore. On répéta le traitement à l'eau, jusqu'à ce qu'il fut exempt de chlore, on le sécha de nouveau et on redistilla. Il passait maintenant à 231° sous une pression de 760 m.m. Le rendement s'élevait à 85 % de la théorie. Peut-être pourrait-on accélérer la réaction en augmentant encore l'excès d'éther chloroformique.

La tétraméthylpipérylurèthane méthylique est un liquide incolore, doué d'une odeur très forte, persistante, rappelant un peu celle de la menthe. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Le poids spéc. était de 0.9889 par rapport à l'eau de 4°.

L'analyse fournit les chiffres suivants:

0.1598 gr. donnèrent 0.3891 gr. CO_2 et 0.1492 gr. H_2O.
0.1694 gr. „ 10.2 c.c. d'Az à 16° et 776 m.m.
Donc trouvé: C 66.40; H 10.37; Az 7.17.
Calculé pour $C_{11}H_{21}O_3Az$: C 66.33; H 10.55; Az 7.03.

Elle cristallise par le refroidissement et fond entre —9° et —10°.

L'action de l'acide azotique réel sur la tétraméthylpipérylurèthane n'a pas encore fourni de résultats suffisants. Elle est nulle à —18°; à —10° une oxydation a lieu mais le produit obtenu est résineux. En présence d'urée le résultat fut le même. On n'a pas réussi jusqu'ici à en extraire un corps défini; de sorte que le but dans lequel nous avons

préparé la tétraméthylpipéridine et son uréthane n'a pas encore été atteint [1]).

Pour mieux caractériser la tétraméthylpipéridine et surtout pour constater encore dans d'autres cas la lenteur de réaction de ce corps, nous y avons fait réagir encore d'autres substances, servant quelquefois à reconnaître les amines p. e. le chlorure de benzoyle.

Une dissolution dans l'éther de deux molécules de l'amine sur une du chlorure dépose peu à peu des aiguilles du chlorhydrate. Après dix jours nous avons filtré, évaporé l'éther et distillé le résidu sous pression réduite à 25 m.m. La majorité du produit passa entre 260° et 275°. C'était un liquide incolore contenant encore du chlore. Placé dans un mélange réfrigérant, il se solidifia et resta solide à la température ordinaire. On le pressa entre du papier buvard et l'on tâcha de le recristalliser dans le benzène, mais on n'obtint qu'une huile, qu'on dissolvait dans l'alcool absolu. Puis on ajouta de l'eau jusqu'à ce que le corps huileux se fût précipité de nouveau et l'on chauffa légèrement au bain-marie pour le redissoudre. Après refroidissement on y ajouta un petit cristal, obtenu par l'évaporation d'une goutte de la solution alcoolique sur un verre de montre. Il cristal-

---

[1]) Il était intéressant pour nous de savoir si la diisopropylamine présenterait la même difficulté. Disons tout de suite que ce n'est pas le cas; la diisopropylamine réagit vivement avec le chloroformiate méthylique, tant en solution éthérée que dans l'eau et l'on obtient facilement la diisopropyluréthane méthylique. Cette uréthane n'étant pas connue nous l'avons séparée, en voici quelques propriétés.

C'est un liquide incolore, d'une odeur de menthe, bouillant à 178°5 C. sous une pression de 765.5 m.m.

Le poids spéc. envers l'eau de 4° est de 0.9253. déterminé à 22°.5.

L'analyse a fourni les chiffres suivants 0.1780 gr. donnèrent 0.3941 gr. CO_2 et 0.1768 gr. H_2O; 0.2310 gr. donnèrent 18 c.c. d'Az à 21° et 769 m.m.

Donc trouvé: C 60.38; H 11.03; Az 8.98.

Calculé pour $C_8H_{17}O_2Az$: C 60.37; H 10.69; Az 8.80.

Cette uréthane n'est pas attaquée par l'acide azotique réel à —15° et pas même si on laisse monter la température jusqu'a + 15°. On peut retirer de la solution l'uréthane intacte.

lisa en paillettes incolores, qui furent encore deux fois recristallisées par l'alcool et enfin séchées dans le vide. Un dosage de carbone et d'hydrogène donna le résultat suivant.

0.1511 gr. donnèrent 0.4350 gr. CO_2 et 0.1280 gr. H_2O.
Donc trouvé: C 78.51; H 9.4.
Calculé pour $C_6H_{23}OAz$: C 78.36; H 9.38.

C'est donc la benzoyltétraméthylpipéridine. Elle fond à 41°—42°. Elle est facilement soluble dans l'alcool absolu, l'éther et le benzène, difficilement soluble dans l'alcool faible, insoluble dans l'eau.

Le chlorure de picryle, une molécule sur deux de la tétraméthylpipéridine, en solution benzénique ne réagit que peu ou pas du tout. En faisant bouillir pendant trois jours, du chlorhydrate de l'amine se dépose et la solution qui a pris une couleur très foncée donne par évaporation lente et spontanée des prismes qui après quelques cristallisations dans l'alcool fondent à 225°. Le même corps fut obtenu de la façon suivante. Une solution alcoolique chaude de chlorure de picryle est mélangée avec une solution pareille de l'amine dans la proportion d'une du chlorure sur deux de l'amine et on laisse refroidir. De longues aiguilles incolores se déposent, fondant à 78° et qui ne sont que le picrate éthylique. La liqueur mère filtrée dépose après quelques jours des prismes brillants jaune-brun qui après quelques recristallisations dans l'alcool fondent à 225°.

Un dosage d'azote donna un chiffre correspondant à celui de la picryltétraméthylpipéridine.

0.1498 gr. donnèrent 21 c.c. d'Az à 18° et 767 m.m.
Donc trouvé: Az 16.3 %.
Calculé pour $C_{15}H_{20}O_6Az_4$: Az 15.9 %.

Ce corps est très difficilement soluble dans l'alcool absolu froid, assez facilement à chaud.

Le bromodinitrobenzène en solution alcoolique réagit aussi mais lentement; après quelques jours la solution, d'un brun

foncé, dépose des prismes brillants jaune pâle qu'on peut recristalliser par l'alcool.

A la page 410 nous avons déjà fixé l'attention sur une certaine analogie en structure de la diisopropylamine et de la tétraméthylpipéridine; afin d'examiner plus à fond cette analogie nous avons encore fait les expériences suivantes. La diisopropylamine [1]) donne facilement un nitrite stable. La tétraméthylpipéridine a aussi cette propriété comme on va le voir, quoiqu'elle offre quelque différence.

Une forte solution aqueuse froide du chlorhydrate de tétraméthylpipéridine, mêlée à une solution pareille de nitrite de sodium dépose presqu' immédiatement des cristaux, qui peuvent être recristallisés par le benzène ou l'éther acétique bouillants, dont ils se séparent en fines aiguilles incolores. Celles-ci cependant retiennent avec ténacité du chlore, dont il n'est pas facile de les débarrasser; cependant on y réussit par des cristallisations répétées dans le chloroforme et l'éther acétique, ou un mélange des deux.

Une solution aqueuse bouillante du bromhydrate de tétraméthylpipéridine dépose le nitrite quand on y ajoute une solution de nitrite de sodium. On recristallise par le chloroforme dont il se sépare en beaux cristaux bien formés. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, peu dans le benzène et l'éther acétique, pas du tout dans l'essence de pétrole et le tétrachlorure de carbone.

Analyse: 0.1662 gr. donnèrent 0.3468 gr. CO_2 et 0.1534 gr. H_2O; 0.1930 donnèrent 24.4 c.c. d'azote à 17° 765 m.m.:

Donc trouvé: C 56.90, H 10.25, Az 14.77.

Calculé pour $C_9H_{20}O_2Az_2$: C 57.44, H 10.63, Az 14.89.

En chauffant le nitrite prudemment il se décompose vers 270° en produisant le dérivé nitrosé, qui est vite décomposé en noircissant.

Les eaux mères de la préparation du nitrite furent chauffées jusqu'à l'ébullition pendant quelques heures à

---

[1]) K. H. M. van der Zande, Ce Rec. VIII, p. 209.

un refrigérant ascendant. Il se forme alors une huile jaunâtre, qu'on distille avec la vapeur d'eau. Reprise par l'éther, desséchée par le sulfate de sodium anhydre, puis distillée d'abord au bain-marie pour chasser l'éther, ensuite sous une pression réduite à 21 m.m., elle passe sans véritable ébullition entre 130° et 133°, cristallise quand la température baisse au dessous de 15° et se fond quand elle s'élève à 16°.

Analyse: 0.1344 gr. donnèrent 0.3148 gr. CO_2 et 0.1283 gr. H_2O.
0.1856 gr. donnèrent 27 c.c. d'Az à 17° et 764 m.m.
Donc trouvé: C 63.88; H 10.60; Az 16.70.
Calculé pour $C_9H_{18}OAz_2$: C 63.53; H 10.58; Az 16.46.

C'est donc la nitrosotétraméthylpipéridine. Sous la pression ordinaire de 760 m.m. elle commence à bouillir entre 243° et 245° mais semble se décomposer en noircissant.

Nous ajoutons ici les résultats de nos expériences sur les nitrites et les dérivés nitrosés de la γ-bromtétraméthylpipéridine, de la triacétonamine et la triacétonine, faites pour les comparer et pour compléter les données publiées sur ces corps.

Le bromhydrate de γ-bromtétraméthylpipéridine étant très difficilement soluble dans l'eau, on a pris d'abord une solution chaude à laquelle on ajouta une solution aqueuse chaude de la quantité théorique du nitrite de sodium, immédiatement il se sépara une huile brune se déposant au fond du vase et se figeant par le refroidissement. C'est le dérivé nitrosé; on voit ici la différence de stabilité du nitrite avec celui de la tétraméthylpipéridine, qu'on a obtenu dans des conditions analogues (voir page 415). Comme le chlorhydrate est plus soluble, on a transformé le bromhydrate en chlorhydrate, en le triturant avec du carbonate de sodium et en épuisant avec l'éther; la solution éthérée fut agitée avec de l'acide chlorhydrique faible et la solution aqueuse acide évaporée à sec au bain-marie. En prenant une

solution saturée à froid du chlorhydrate et en y ajoutant du nitrite de sodium, il se sépare immédiatement un corps blanc, pulvérulent, qu'on enlève par filtration, qu'on sèche et cristallise dans l'alcool, dans lequel il est assez difficilement soluble et dont on peut le précipiter par l'éther, sous forme d'aiguilles incolores. Il se dissout assez bien dans l'eau mais moins que le nitrite de la tétraméthylpipéridine.

Un dosage de brome fournit un chiffre, correspondant à celui qu'exige le nitrite de γ-bromtétraméthylpipéridine.

0.3198 gr. fournirent 0.2223 gr. Ag Br.

Donc trouvé: Br 29.58 %.

Calculé pour $C_9H_{19}O_2BrAz_2$: Br 29.96 %.

La nitroso γ-bromtétraméthylpipéridine obtenue, comme il a été dit plus haut, cristallise dans l'alcool ou l'éther sous forme de minces aiguilles jaunes, fondant à 76°.

Des solutions aqueuses concentrées et froides du chlorhydrate de triacétonamine et de nitrite de sodium mélangées ensemble ne produisent pas de précipité, il semble que le nitrite est facilement soluble. Si l'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques jours il sépare de grandes et minces feuilles solubles dans l'éther, c'est la nitrosotriacétonamine. En chauffant le mélange il se trouble immédiatement en déposant une huile jaune, qui se fige par refroidissement, soluble dans l'éther dont elle se dépose en longues aiguilles; c'est encore la nitrosotriacétonamine.

La triacétonine sous forme de chlorhydrate traitée de la même façon ne dépose pas de nitrite, mais en chauffant à 100° on obtient immédiatement la nitrosotriacétonine, soluble dans l'éther et cristallisant en grandes plaques, faiblement jaunâtres, déjà décrites par M. Fischer [1]), qui cependant n'a pas indiqué le point de fusion, que nous avons trouvé à 59°.

---

[1]) l. c.

Avant de clore ce mémoire, qui est surtout descriptif, nous voulons ajouter quelques mots à ce que nous avons dit p. 410 sans cependant pour le moment entrer dans trop de considérations théoriques.

Nous avons relevé une certaine analogie de structure entre la diisopropylamine et la tétraméthylpipéridine, cependant il est clair que, dans la tétraméthylpipéridine, les groupes attachés à l'azote n'auront plus la mobilité de celles de la diisopropylamine. A côté de l'analogie il doit donc aussi y avoir des différences. Or il semble découler de nos résultats que l'atome d'azote ne montre pas de différence dans les deux cas; il donne très facilement des combinaisons avec les acides, même avec l'acide azoteux. Mais l'atome d'hydrogène qui y est lié est moins facilement remplacé par de grands complexes d'atomes dans la tétraméthylpipéridine que dans la diisopropylamine. C'est comme si sa place était devenue moins facilement abordable. Cependant les groupes eux-mêmes attachés à l'azote, aussi bien que les corps qu'on fait réagir, jouent aussi un rôle dans ces réactions qu'on ne doit pas perdre de vue. Il y a encore quelques faits du même ordre mentionnés ça et là dans la littérature chimique, nous tâcherons de les rassembler et d'y en ajouter quelques autres, afin de rechercher s'ils ne modifient pas un peu les idées courantes sur la configuration de l'azote et de ses combinaisons, comme cela nous semble dès à présent.

Leide, Juin 1904 [1]).

---

[1]) Par des circonstances imprévues, indépendantes de notre volonté et de la Rédaction, ce travail, dont un résumé a été communiqué à l'Académie des Sciences d'Amsterdam, Séance du 24 Sept. 1904, n'a pu être publié plus tôt.

Nouvelles recherches sur l'action des bases sur l'hydrate de chloral,

PAR *M.* J. E. ENKLAAR.

Avant de communiquer les résultats de mes nouvelles recherches [1]) sur l'action des bases sur l'hydrate de chloral, je désire dire quelques mots d'un travail, paru également au cours du dernier trimestre de 1904 [2]), publié par M. A. WERNER. De même que dans mes recherches, WERNER étudie l'influence des sels neutres sur la réaction; mais pour le reste il ne peut être fait de comparaison, parce que WERNER travaille à hautes températures (120° à 250°) en tubes scellés avec un excès d'hydrate de chloral, tandis que j'ai étudié la réaction à 0° en présence d'un excès de base.

WERNER en outre n'étudie pas la marche de la réaction; il titre au moyen de soude l'acide formique libre formé; il conclut que la soude caustique, la seule base qu'il a fait agir, peut décomposer plus d'hydrate de chloral que la quantité théorique, calculée d'après l'équation bimoléculaire ordinaire, que la quantité décomposée est fonction de la température, enfin qu'une molecule de soude caustique peut

---

[1]) Cf. Ce Recueil, t. XXIII, n° 6.

[2]) J'ai eu connaissance du travail de WERNER par un référat paru dans le Chem. Centr. Bl. du 16 Novembre 1904. Ma communication était à ce moment déjà imprimée, ce qui m'a empêché de faire la citation. L'article original de WERNER a paru dans le Journal of the chemical Society n°. DIV. Vols LXXXV et LXXXVI, p. 1876 sous le titre: „The Decomposition of Chloral Hydrate by Sodium Hydroxyde and by certain Salts".

décomposer 4 molécules d'hydrate de chloral. Le liquide devient ainsi fortement acide.

WERNER a aussi trouvé que les sels suivants, employés seuls, notamment le formiate, l'acétate, le propionate, le chlorure, le sulfate et le phosphate de sodium, transforment complètement entre 120° et 170° dans les conditions énoncées l'hydrate de chloral en chloroforme et acide formique. Il ajoute que: „The outcome of this investigation goes to prove, that the usually adopted equation given at the commencement of this paper is substantially incorrect and has really no foundation in fact". Il admet donc, que l'hydrate de chloral est décomposé directement par contact avec l'alcali en chloroforme et acide formique. Cette hypothèse, le rejet des équations habituelles, et le fait de considérer l'alcali comme une substance agissant au contact, c'est à dire comme catalysateur, concordent tout à fait avec les idées que j'ai émises [1]).

Pour expliquer que d'après la température, plusieurs molécules d'hydrate de chloral sont décomposées, WERNER admet la formation du sel de sodium de l'hydrate de chloral, dont j'ai également parlé dans ma première communication, parue dans ce Recueil, et la décomposition de ce sel en chloroforme et en formiate de sodium; c'est absolument conforme à ce que j'ai admis, en laissant de côté la question des ions. Mais selon WERNER l'hydrate de chloral agit comme un acide sur le formiate formé en produisant de l'acide formique libre et le sel de sodium de l'hydrate de chloral; ce dernier est donc sans cesse régénéré et son action peut se répéter. J'ai aussi signalé, que l'on doit considérer l'hydrate de chloral comme un acide faible; mais de savoir si sa propriété acide est suffisamment prononcée pour décomposer un formiate et produire de l'acide formique,

---

[1]) WERNER n'emploie pas le mot „catalysateur"; suivant son interprétation du mécanisme de la réaction le sel de sodium de l'hydrate de chloral est régénéré chaque fois. Dans ces cas on parle par préférence de réactions copulées.

plus fort que l'acide acétique [1]), cela me semble assez douteux, d'autant plus qu'en tubes scellés, la volatilité ne peut jouer de rôle. Si l'on admet, que l'alcali et les sels jouent dans la réaction le rôle de catalysateurs sans se rendre compte au préalable du mécanisme de la réaction, il n'y a rien d'étonnant que, d'après les conditions plus ou moins favorables de l'action catalytique, un nombre plus ou moins grand de molécules d'hydrate de chloral soient décomposées. Les résultats et les hypothèses de Werner sont dans les autres circonstances tout-à-fait analogues à ceux que j'ai exprimés.

Après avoir pris connaissance de ce mémoire, j'ai de suite examiné, si l'hydrate de chloral en solution se décomposait à basse température sous la seule influence des sels; j'ai constaté que dans les conditions de mes expériences il n'en était pas ainsi; tout au plus y-avait-il une très faible décomposition dans les solutions de sels d'acides faibles présentant une forte réaction alcaline, c'est à dire de sels hydrolysés; solutions dans lesquelles il y a en realité une petite quantité de base libre.

Après la publication de la première partie de mes recherches mon attention a été attirée par un travail de Böttger et de Kötz [2]), paru il y a trois ans, qui m'avait échappé. Ces auteurs ont fait agir la soude caustique sur l'hydrate de chloral et se sont occupés de la manière, dont la réaction se passe. Ils ont trouvé, qu'en présence d'un excès d'alcali au début, la réaction prend un caractère bimoléculaire, tandisqu'en présence d'un excès d'hydrate de chloral, le caractère monomoléculaire prend le dessus. En même temps ils constatent, surtout aux derniers stades de la réaction, des décompositions importantes, notamment la formation d'ions chlore. Pour des quantités équivalentes ils ne peuvent se

---

[1]) Les affinités relatives de ces acides sont respectivement 0.039 et 0.012.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie, 1902, Bd. 65. Zur Kenntniss der Reaktion zwischen Chloralhydrat und Alkali, von W. Böttger und A. Kötz.

prononcer ni pour un cas ni pour l'autre, et il leur semble que plusieurs réactions se produisent simultanément.

Afin de se rendre compte jusqu'à quel point ces résultats sont en contradiction avec les miens, il faut étudier les circonstances dans lesquelles Böttger et Kötz ont travaillé. La différence est notable; d'abord ces auteurs ont opéré avec une très petite quantité d'alcali en excès [1]) ou avec un excès d'hydrate de chloral; ils ont employé des solutions plus concentrées et enfin ils ont étudié les réactions à 25° C. Un leger excès d'alcali et surtout un excès d'hydrate de chloral sont de nature à provoquer dans les conditions ordinaires un tel retard de la réaction, que la mesure de la vitesse réactionnelle n'a pas de signification. L'élevation de la température leur permettait d'évaluer cette vitesse; mais les réactions accessoires sont ainsi fortement accentuées et la marche regulière de la réaction est troublée. Böttger et Kötz disent d'ailleurs eux-mêmes: „Dass der Gang der Werthe so viel grösser ist als bei Reicher, ist vermutlich nicht sowohl auf grössere, durch den raschen Verlauf bei höherer Temperatur bedingte Versuchsfehler zurückzuführen, als vielmehr auf eine mit steigender Temperatur stärker hervortretende Störung des Vorganges". L'action de l'alcali sur le chloroforme à chaud est bien connue; l'action sur l'hydrate de chloral dissous est plus intense, action dans laquelle pour Böttger et Kötz, ainsi que selon moi-même [2]), il faut admettre une substitution des atomes Cl par des groupements OH, ce qui amène des ions Cl dans le liquide.

---

[1]) Afin de pouvoir comparer les conditions de température et de concentration dans lesquelles Böttger et Kötz ont travaillé, et dans lesquelles j'ai moi-même opéré, ou peut citer les chiffres suivants donnant les rapports de concentration de la solution de l'hydrate de chloral et de l'alcali: Pour une molécule d'hydrate de chloral: 1.03, 0.515, 0.258, 0.103 mol. d'alcali (Böttger et Kötz); — 0.6, 1, 1,1. 1.2, 1.4 et 1.6 mol. d'alcali (moi-même). La concentration de l'hydrate de chloral était 17 à 169 m.grm. au litre, c. a. d. presque toujours 1.7 à 16.9 fois plus forte que dans mes expériences et la température de 25°, tandis que dans mes essais cette température était 0°.

[2]) Ce Recueil, t. XXIII, n°. 6.

Böttger et Kötz ont étudié spécialement les réactions accessoires; ils admettent notamment la formation du composé $CCl_2OH-CH(OH)_2$; la concentration des ions Cl devient relativement élevée dans les solutions. Mais il y a encore une autre influence nuisible, qui doit se faire sentir. J'ai montré que certains sels neutres, notamment aussi les formiates, produisent une accélération de la réaction. A de fortes concentrations et sous l'influence de l'accélération par l'élévation de la température, il se forment très rapidement des formiates en quantité notable, qui se dissolvent dans le liquide où se produit la réaction; la quantité en augmente à mesure que la quantité d'hydrate de chloral diminue. Lorsque Böttger et Kötz opèrent avec 17 molécules milligr. d'hydrate de chloral par litre, ils doivent finalement arriver à obtenir 17 molécules milligr. de formiate alcalin, ce qui représente donc une solution à peu près 0.02 normale; avec une solution décime normale, j'ai observé déjà une forte accélération de la réaction. Cette influence se manifeste d'ailleurs d'une manière irrégulière; c'est ainsi que Böttger et Kötz trouvent des valeurs, qui à proprement parler ne se rapportent ni à un type monomoléculaire ni à un type bimoléculaire; ils disent conséquemment: „Unbestreitbar ist jedenfalls, dass diese Reaction eben kein „ausgezeichneter" Fall einer chemischen Umsetzung ist, die nach einem einfachen Schema verläuft". Dans leurs déterminations avec un excès d'hydrate de chloral ils trouvent en effet, que la correspondance avec une réaction monomoléculaire est si grande, qu'ils admettent que la réaction est réellement monomoléculaire. Ils admettent ensuite qu'une quantité déterminée d'hydrate de chloral est neutralisée par l'alcali, laissent le sel formé se dédoubler électrolytiquement et l'ion hydrate de chloral se décomposer en chloroforme et en ion de l'acide formique. Ils sont donc arrivés à la manière d'envisager la question, que j'ai moi-même mise à l'avant plan [1]).

---

[1]) Ce Recueil, t. XXIII, n°. 6.

En élevant la concentration de l'alcali jusqu'à un léger excès, Böttger et Kötz comprennent le système hydrate de chloral + alcali dans le sens bimoléculaire: $CCl_3 . CH(OH)_2 + OH' = CHCl_3 + CHO'_2 + H_2O$, et ce serait ainsi le type principal en présence d'un excès d'alcali. Pour des quantités équivalentes, la réaction se ferait d'après les deux schémas: „Vermuthlich findet aber Chloroformbildung auf beiden Wegen statt und nur unter gewissen Grensbedingungen nach dem einen oder anderen Schema".

En tenant compte des résultats de Böttger et Kötz, j'ai fait quelques déterminations au moyen d'eau de chaux sur des mélanges dans lesquels la base n'était pas en excès. J'ai obtenu les chiffres suivants [1]):

Tableau I.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 20.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12 [2]).

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	18.89	10.89	—
120	18.17	10.17	0.00014
236.5	17.55	9.55	0.00013
342	17.14	9.14	0.00012
		Moyenne:	0.00013.

[1]) Afin d'empêcher complètement l'action de l'anhydride carbonique de l'air, le liquide (100 c.c.) a été extrait au moyen d'une pompe du flacon fermé, placé lui-même dans la glace, tandis que l'air y entrait après avoir passé successivement dans des flacons laveurs contenant une solution alcaline, un tube avec de la chaux sodée et un flacon avec de l'eau.

En raison de la grande quantité de liquide employé au titrage, la phénolphtaléine employée comme indicateur agissait avec moins de sensibilité, à cause de la dissociation électrolytique. C'est pourquoi le dosage de la baryte a été fait avec un même volume de liquide et la même quantité de phénolphtaléine.

Au sujet de la dissociation électrolytique de la phénolphtaléine on peut consulter le travail du Dr. Böttger publié dans le Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 41, Heft 5, 1905, s. 636.

[2]) Les unités dans lesquelles sont exprimés ici et dans la suite les $Ca(OH)_2$ sont $^1/_2$ mol. milligr. (aequiv. milligr.).

Il en résulte, que la vitesse réactionnelle de 0.0066 (Cf. Tableau V et VI) touche à 0.00013, quand la concentration de l'une des deux substances réagissantes est doublée.

En admettant une réaction bimoléculaire, ce fait serait incompréhensible. Si la réaction se poursuivait, on obtiendrait sans doute des valeurs décroissantes. Les réactions accessoires devraient se montrer plus importantes.

Lorsque des quantités équivalentes des deux substances agissent l'une sur l'autre, la diminution des valeurs de la vitesse réactionnelle calculées d'après un schéma monomoléculaire est nettement accentuée. J'ai d'ailleurs déjà observé ce fait dans l'emploi des bases KOH et NaOH [1]).

Tableau II.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ca(OH)_2$ = 10.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	8.668	8.668	—
21.5	7.924	7.924	0.00182
49	7.049	7.049	0.00183
84	6.336	6.336	0.00162
124	5.764	5.764	0.00143
153.5	5.236	5.236	0.00143
166.5	5.050	5.050	0.00141
		Moyenne:	0.00159.

Une deuxième détermination a donné la valeur moyenne 0.00155. (Voir Tableau XX).

L'hypothèse de la formation d'un sel de l'hydrate de chloral, qui se décompose de lui-même très lentement et plus rapidement sous un excès de base, agissant comme catalysateur et empêchant la décomposition hydrolytique du sel de l'hydrate de chloral, explique la diminution

[1]) Ce Recueil, t. XXIII, n°. 6.

de la moyenne de la vitesse de réaction et la marche singulière du phénomène. Le sel de l'acide faible (hydrate de chloral) est évidemment fortement dédoublé par hydrolyse; seul le sel non hydrolysé, mais décomposé par électrolyse subit la transformation en question. A mesure que la décomposition avance la concentration de la solution diminue et par suite la décomposition hydrolytique du sel d'hydrate de chloral augmente. C'est l'un des motifs pour lequel la vitesse réactionnelle diminue.

Un autre motif réside dans les réactions accessoires, qui amènent des ions Cl dans le liquide, qui sont certainement bimoléculaires et qui comme telles sont proportionnelles à la 2e puissance de la concentration du système. Les valeurs trouvées pour la concentration de l'hydrate de chloral doivent donc, à partir de la deuxième, être augmentées pour une teneur sans cesse décroissante [1]), pour les débarrasser de l'influence de la dite réaction accessoire.

---

[1]) La réaction accessoire en question, notamment la substitution des atomes de chlore de l'hydrate de chloral par des groupes OH de la base est-elle de si peu d'importance, qu'elle puisse être négligée par rapport à la réaction principale? Pour pouvoir répondre à cette question, j'ai évalué la teneur en ions Cl en comparant 10 c.c. du mélange additionnés d'une quantité déterminée de HNO_3 et de $AgNO_3$ avec 10 c.c. de l'eau de la canalisation de la ville d'Utrecht et en diluant cette dernière quantité avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le trouble observé soit identique à celui que donnait le mélange. L'eau de la distribution contient d'une manière presque constante 13 mgr. d'ions chlore par litre. C'est ainsi que j'ai trouvé que pour un mélange de quantités équivalentes d'hydrate de chloral et de base, il y avait de suite 4, et vers la fin de la réaction principale 13 milligr. d'ions Cl par litre. Dans cette réaction accessoire donc, en admettant que seulement un atome de chlore de l'hydrate de chloral soit déplacé par OH, il y aurait une diminution totale de la concentration de l'hydrate de chloral de $\frac{4}{35.5} = 0.113$ et $\frac{13}{35.5} = 0.366$ molécules milligr. au litre. La valeur de ces chiffres est de nature à faire admettre une influence sensible sur les valeurs des vitesses réactionnelles.

Quand le phénomène se produit rapidement en présence d'un excès de base ou d'un catalysateur, la teneur maximale des ions Cl comporte

Le ralentissement considérable, qui produit évidemment une augmentation de la teneur en hydrate de chloral libre, provient peut-être d'une influence de l'hydrate de chloral, qui correspond à celle de l'acétate (voir tableaux XVIII en XIX) et qui dépasse de beaucoup les conséquences de la diminution de la dissociation électrolytique en présence d'un excès de base. Cette diminution en présence d'un excès de base doit diminuer la chute des valeurs trouvées pour la vitesse réactionnelle. Cela doit être également le cas, lorsque la décomposition en formiate et chloroforme, c'est à dire la réaction principale, est accélérée, et que la concentration du système diminue plus vite, ce qui diminue aussi l'intensité des réactions accessoires.

Maintenant que j'ai appris à connaître l'action catalysante des sels neutres et le fait, qu'ils ne modifient pas la nature de la réaction, j'ai eu l'idée de rechercher l'accélération en question sous l'influence de ces sels:

Tableau III.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de chlorure de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 10.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	8.922	8.922	—
22	8.092	8.092	0.0019
44.2	7.428	7.428	0.0018
102.5	6.106	6.100	0.0016
137	5.436	5.436	0.0016
160.5	5.187	5.187	0.0015
190.5	4.772	4.772	0.0014
		Moyenne:	0.0016.

4 milligr. au litre et est presque toujours moindre; de sorte que la régularité de la réaction monomoléculaire n'est que peu ou pas influencée.

En admettant que probablement cette réaction accessoire n'engendre que $CCl_3OH - CH(OH)_2$, l'excès de base reste le même et la concentration de l'hydrate de chloral est déterminée chaque fois en retranchant de la concentration trouvée de la base, la valeur correspondant à l'excès de la base.

Tableau IV.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de nitrate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 10.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	8.747	8.747	—
17.5	8.122	8.122	0.0018
39	7.458	7.458	0.0018
59.5	6.834	6.834	0.0018
79.5	6.443	6 443	0.0017
100	6.053	6.053	0.0016
122	5.624	5.624	0.0016
148	5.233	5.233	0.0015
169.5	4.998	4.998	0.0015
		Moyenne:	0.0017.

Le caractère monomoléculaire de la réaction principale devient ainsi bien plus nettement marqué.

Un excès d'hydroxyde de calcium a donné, comme dans le cas des hydroxydes de potassium et de sodium, à la réaction une allure plus rapide, qui a suivi exactement le schéma monomoléculaire.

Tableau V.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	4.667	6.667	—
17	3.691	5.691	0.0060
34.5	2.756	4.756	0.0066
49.5	2.146	4.146	0.0068
64	1.740	3.740	0.0067
80	1.374	3.874	0.0066
97.5	1.089	3.089	0.0065
120.5	0.756	2.756	0.0066
		Moyenne:	0.0065.

Tableau VI.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	5.05	7.05	—
16	3.90	5.90	0.0070
35	3.04	5.04	0.0063
55.5	2.22	4.22	0.0064
82	1.48	3.48	0.0065
107	0.99	2.99	0.0066
129.5	0.66	2.66	0.0068
		Moyenne:	0.0066.

D'autres déterminations ont donné comme moyenne 0.0067, 0.0066 et 0.0061.

Quelques déterminations ont été effectuées avec des concentrations plus élevées, mais avec le même excès de base.

Tableau VII.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 20.
» » » de $Ca(OH)_2$ = 22.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{t}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	9.399	11.399	—
20	6.561	8.561	0.0077
38.5	4.758	6.758	0.0077
56	3.527	5.586	0.0076
75.5	2.586	4.586	0.0074
92.5	1.998	3.998	0.0073
113	1.450	3.450	0.0072
		Moyenne:	0 0075.

Tableau VIII.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 30.
» » » de $Ca(OH)_2$ = 32.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	11.706	13.706	—
16	8.309	10.309	0.0094
32	6.146	8.146	0.0087
47	4.724	6.724	0.0084
62.5	3.517	5.517	0.0083
78	2.741	4.741	0.0081
90	2.051	4.051	0.0084
112.5	1.276	3.276	0.0086
		Moyenne:	0.0086.

On constate donc dans les deux cas une marche régulière de la réaction avec une vitesse plus grande. Cela peut provenir d'une diminution de décomposition hydrolytique du sel, ou d'une diminution du volume de réaction, par laquelle le nombre des chocs des molécules les unes contre les autres augmente dans l'unité de temps. Dans l'inversion du saccharose par les acides on retrouve de même une décomposition plus rapide quand la concentration initiale de la solution de sucre augmente.

L'action des sels [1]) neutres a été trouvée, lors de l'addition d'hydroxyde de calcium, de même espèce et de même ordre, que celle que l'on observe en présence de soude où de potasse caustique, ainsi que le montrent les chiffres suivants; cette action présente un caractère additif:

---

[1]) Cf.: Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker, von S. Arrhenius, Zeitschr. f. Physik. Chem., 1889, et Spohr Zeitschr. f. Physik. Chem. 1885.

Tableau IX.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de formiate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.756	8.756	—
15.5	4.890	6.890	0.0090
31	3.560	5.560	0.0090
50.5	2.340	4.340	0.0091
72.5	1.530	3.530	0.0089
		Moyenne:	0.0090.

Tableau X.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de formiate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.383	8.383	—
23	4.017	6.017	0.0087
41	2.772	4.772	0.0088
57	2.001	4.001	0.0088
72	1.527	3.527	0.0086
		Moyenne:	0.0087.

D'autres déterminations ont donné les moyennes 0.0089 et 0.0093. Il est remarquable, que l'un des produits de la réaction ait une action accélératrice; dans des solutions aussi diluées que celles que j'ai employées, cela ne peut avoir d'influence sensible au commencement de la réaction. Lorsque la concentration descend en dessous de 1, les chiffres exprimant la vitesse réactionnelle commencent à augmenter notablement. J'attribue ce fait à l'action du formiate formé, dont la concentration se rapproche alors de dix fois celle de l'hydrate de chloral; ces chiffres élevés ne sont pas mentionnés dans les tableaux.

Le même phénomène se produit pour d'autres sels; en général je n'ai pas communiqué ces chiffres trop élevés dans les tableaux. Pour d'autres raisons aussi, ces chiffres ne peuvent être considérés comme donnant l'exacte expression de la vitesse de la réaction principale, lorsque la dissolution atteint un pareil degré de dilution.

Tableau XI.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de chlorure de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.881	8.881	—
17.5	4.806	6.806	0.0088
35	3.436	5.436	0.0086
52.5	2.367	4.367	0.0088
71.5	1.527	3.527	0.0091
		Moyenne:	0.0088.

Tableau XII.

Addition de $^1/_{30}$ mol. gr. de chlorure de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.539	8.539	—
15	4.857	6.857	0.0086
31.5	3.588	5.588	0.0083
46.5	2.722	4.722	0.0082
62.5	2.014	4.014	0.0082
78	1.541	3 541	0.0081
124.5	0.597	2.597	0.0084
		Moyenne:	0.0083.

D'autres déterminations ont donné les moyennes: 0.0086, 0 0084 et 0.0095. Le chlorure de calcium a été préparé en

dissolvant une quantité pesée de carbonate pur que l'on neutralise par de l'acide chlorhydrique dilué, et qui donne par évaporation répétée et calcination une solution à reaction totalement neutre. J'ai aussi traité, dans la suite de mes recherches, 100 c.c. d'acide chlorhydrique normal par un excès de carbonate de calcium, j'ai ensuite filtré, et évaporé pour éliminer tout l'anhydride carbonique.

Tableau XIII.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de nitrate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.180	9.180	—
15	5.119	7.119	0.0098
30	3.789	5.789	0.0092
44.5	2.746	4.746	0.0094
59.5	2.045	4.045	0.0092
74.5	1.542	3.542	0.0090
			Moyenne: 0.0093.

Tableau XIV.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de nitrate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.046	8.046	—
15	4.352	6.352	0.0095
30.5	3.251	5.251	0.0088
49.5	2.150	4.150	0.0091
67.5	1.557	3.557	0.0087
82	1.049	3.049	0.0092
98.5	0.710	2.710	0.0094
			Moyenne: 0.0091.

D'autres déterminations ont donné comme moyenne 0.0092. Le nitrate a été préparé au moyen d'acide nitrique et de carbonate de calcium de la même manière que pour l'acide chlorhydrique et le carbonate de ce métal.

Tableau XV.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de lactate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	4.820	6.820	—
15.5	3.588	5.588	0.0083
33	2.532	4.532	0.0085
49.5	1.740	3.740	0.0089
64	1.378	3.378	0.0085
80	1.036	3.036	0.0083
96	0.816	2.816	0.0080
		Moyenne :	0.0084.

Tableau XVI.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de lactate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de Ca(OH) = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	5.788	7.788	—
35	2.752	4.752	0 0092
56.5	1.828	3 828	0.0088
76.5	1.344	3.344	0.0083
94.5	0.948	2 948	0.0083
112	0.640	2.640	0.0085
		Moyenne :	0.0086.

Le lactate de calcium mentionné au tableau XV était un produit de MERCK, celui du tableau XVI provenait d'une fabrique neerlandaise; aucune des deux solutions n'était totalement limpide. Avec un autre produit j'ai obtenu des valeurs un peu plus faibles.

Jusqu'à présent les essais effectués ont montré toujours de l'analogie avec l'inversion catalytique des polysaccharides par les acides. Il est connu, que les sels neutres des acides forts provoquent une accélération de l'inversion et que les sels neutres des acides faibles par contre retardent l'inversion [1]). Il était intéressant d'étudier aussi l'action de ces derniers sels sur la transformation de l'hydrate de chloral; j'ai d'abord étudié l'influence de l'acétate de calcium.

Tableau XVII.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. d'acétate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.331	9.331	—
47	5.641	7.641	0.0024
70	4.877	6.877	0.0025
92.5	4.183	6.183	0.0026
128	3.489	5.489	0.0025
154.5	2.865	4.865	0.0026
183	2.470	4.476	0.0026
		Moyenne:	0.0025.

[1]) Cf. Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker von S. ARRHENIUS, Zeitschr. f. physik. Chemie 1889 et l'étude de SPOHR sur l'action des sels neutres et de la température sur l'inversion du saccharose par les acides, Journ. f. prakt. Chemie, Bd 32. 1885. (Déjà cité pag. 430).

Tableau XVIII.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. d'acétate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.349	9.349	—
19.5	6.593	8.593	0.0024
40.5	5.708	7.708	0 0027
61	5.115	7.115	0.0026
84	4.437	6.437	0.0026
106.5	3.759	5.759	0.0028
130.5	3.336	5.336	0.0026
181.5	2.447	4.447	0.0026
		Moyenne :	0.0026.

D'autres déterminations avec le même sel ont donné les moyennes de 0.0029 et 0.0021. Un produit, obtenu en traitant par de la chaux 100 c.c. d'acide acétique normal jusqu'à réaction alcaline, a conduit, dans les conditions énoncées, pour des concentrations initiales de l'hydrate de chloral = 10 et de la chaux = 12, à une vitesse réactionnelle moyenne de 0.00185.

J'ai examiné toute une série d'échantillons d'acétate de calcium de diverses provenances au point de vue de leur action sur la décomposition de l'hydrate de chloral. J'ai obtenu les résultats les plus divers, en général une accélération; toutefois tous les résultats ont été d'accord avec un schéma mono moléculaire. La cause des divergences observées est facile à trouver; l'acétate de calcium est en effet fortement dissocié hydrolytiquement. Lors de la dessiccation —, je n'ai pas réussi de l'obtenir d'une manière nette sous forme cristalline —, le sel perd de l'acide acétique, de sorte qu'il se produit un excès d'hydroxyde de calcium. Tous les produits avaient ainsi une réaction alcaline beaucoup plus considérable que l'acétate de calcium de Merck, auquel se rap-

portent les valeurs mentionnées aux tableaux XVII et XVIII [1]). Quand on prépare l'acétate de calcium en ajoutant de l'acide acétique à l'hydroxyde de calcium ou à un sel commercial, on ne sait pas exactement à quel moment précis le sel normal est formé, car ce dernier, en vertu de la dissociation hydrolytique, présente une réaction alcaline. On pourrait éviter cet inconvénient en employant des quantités équivalentes d'acide acétique et d'eau de chaux, et en ajoutant alors l'excès désiré de cette dernière substance. Le volume du liquide est malheureusement alors trop considérable, et la concentration notablement inférieure à $^1/_{100}$ normale.

On peut parer à cet inconvénient en employant l'hydroxyde de baryum, dont la solubilité est beaucoup plus grande; aussi je compte trancher la question d'une manière définitive, quand j'aurai achevé l'étude de l'action de l'hydroxyde de baryum sur l'hydrate de chloral. Provisoirement je crois pouvoir considérer comme très probable, que l'action de l'acétate de calcium consiste à retarder la décomposition de l'hydrate de chloral par les bases; l'analogie avec l'inversion des polysaccharides est alors également très nette.

J'ai fait les mêmes constatations avec le butyrate de calcium; ce sel perd encore plus facilement de l'acide que l'acétate de calcium. Un produit de Merck a donné, après addition de deux gouttes d'acide acétique à la dissolution, qui présentait alors encore un réaction fortement alcaline, un retard un peu plus grand que celui que j'ai observé avec l'acétate de calcium. Avec tous les autres produits j'ai obtenu des accélérations. Chaque détermination en elle-même a donné des valeurs, qui cadrent avec un schéma monomoléculaire.

---

[1]) Une analyse chimique de ce sel a donné des résultats, qui correspondent assez bien avec ceux que doit donner l'acétate de calcium normal.

La nouvelle conception de la transformation de l'hydrate de chloral par les bases se base totalement sur la formation d'un sel; le caractère monomoléculaire de la réaction et le cours de cette réaction dans de differentes circonstances trouvent alors une explication satisfaisante. Il est donc très important d'avoir une démonstration directe de la formation du sel; cela pourrait s'effectuer par la détermination quantitative de l'effet thermique lors du mélange. Mais il semble bien plus rationel d'avoir recours aux procédés électriques. En effet, si l'hydrate de chloral est un acide faible, il doit être dissocié électrolytiquement au moins légérement, et présenter ainsi une faible conductibilité pour le courant électrique. Cette conductibilité doit être d'ailleurs très faible en comparaison de l'hydroxyde de calcium, qui est très fortement dissocié.

Si à présent on mélange les deux solutions et si, comme l'exige l'ancienne hypothèse, les deux produits, hydrate de chloral et hydroxyde de calcium, se trouvent, à l'état non modifié, l'un à côté de l'autre pour disparaître ensuite en même temps par suite de la transformation, il faut que la conductibilité du mélange diffère peu de celle de l'eau de chaux, et diminue notablement à mesure que la concentration de cette dernière diminue; car la conductibilité de l'eau de chaux est beaucoup plus grande que celle du formiate de calcium.

Si au contraire il se forme un sel, il faut que la conductibilité diminue aussitôt après le mélange, jusqu'à la moitié ou au tiers de celle de l'eau de chaux, et puis qu'elle augmente à mesure que le sel de l'hydrate de chloral se transforme en formiate à conductibilité plus élevée. „Durch die Neutralisation fällt die Leitfähigkeit der starken Säuren und Basen, bei ersteren auf weniger als ein Drittel, bei den anderen auf weniger als die Hälfte" [1]). Il y a donc un critérium pour les hypothèses, que j'ai citées.

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, Bd. 2, Theil 1, S. 644.

J'ai effectué quelques séries de déterminations de la conductibilité de l'eau, de la solution d'hydrate de chloral, de l'eau de chaux et du mélange de ces deux substances, à diverses températures [1]; en général la température ne dépassait pas de beaucoup 0°, et à l'aide de corrections, les résultats ont été rendus comparables. Je ne donne ici, que dans les grandes lignes les résultats d'un seul cas. L'eau avait été distillée de la manière habituelle, et puis une fois après addition d'eau de baryte et de permanganate de potassium, dans un appareil de cuivre muni d'un réfrigérant en étain. La conductibilité de l'eau, que j'ai trouvée égale à 2.5 et 2.4×10^{-6} à 0°.65, n'a pas été retranchée des valeurs, qui suivent. Tous les résultats ci-dessous se rapportent à une température de 0°.65; toutes les solutions étaient $^1/_{100}$ normales. La solution d'hydrate de chloral a donné pour conductibilité spécifique les valeurs 6.57 et 5.73×10^{-6}, la solution du formiate de calcium les valeurs 522.9×10^{-6}, et la solution de l'eau de chaux les valeurs 1372×10^{-6} [2]).

Ces résultats sont concluants; le chiffre obtenu pour l'hydrate de chloral correspond très bien à l'hypothèse d'un acide faible. Le mélange maintenu dans la glace, et dont la température a été déterminée par un thermomètre de Beckmann, a été examiné à des intervalles déterminés au point de vue de la conductibilité; à peu près au même temps j'ai chaque fois opéré sur 100 c.c. de liquide, qui ont été titrés de la manière habituelle par l'eau de baryte.

---

[1]) Les déterminations ont été faites avec l'excellent appareil (rhéostat, pont de Weathstone, contacts mobiles etc.) que M. van der Plaats a bien voulu mettre à ma disposition.

[2]) Les corrections pour la température de ces solutions de formiate et d'hydroxyde de calcium ont été calculées à l'aide d'une série de déterminations de leur conductibilité éléctrique à différentes températures; je dois ces déterminations à M. van der Plaats.

Voici les résultats:

Tableau XIX.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ca(OH)_2$ = 10.

Temps.	Conductibilité spécifique à 0°.65.
0	452.8×10^{-6}
36	457 »
58	462.8 »
80	467.8 »
103	471. »
116	472.8 »
25 heures	508.2 »

Tableau XX.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ca(OH)_2$ = 10.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.981	7.981	—
21.5	7.269	7.269	0.00190
44	6 709	6.709	0.00172
65.5	6.139	6.139	0.00174
99	5.744	5.744	0.00144
128	5.393	5.393	0.00133
148.5	4.998	4.998	0.00137
173.5	4.692	4.692	0.00133
		Moyenne:	0.00155.

La conductibilité spécifique [1]) a été exprimée en Ohms

[1]) A titre de comparaison je donne ici quelques valeurs de la conductibilité spécifique de quelques bases et de quelques sels. Elles peuvent être calculées et ramenées à la température de 0°.65; pour faire exactement les corrections, les données manquent; on obtient toutefois des résultats

dits inverses, la capacité du récipient (électrode) étant divisée par la résistance totale exprimée en OHMS. Les chiffres expliquent suffisamment ce que j'ai trouvé; si les différences de conductibilité des sels étaient plus grandes, on pourrait de la seule modification observée dans la conductibilité du mélange, tirer toute l'explication de la marche de la réaction. La concordance entre la valeur de la conductibilité à la fin de la réaction et celle du formiate est remarquable; surtout

---

approximatifs, lorsque pour chaque degré Celsius on augmente ou diminue de 2.5 proc. la valeur de la conductibilité. Les déterminations ont été faites à 18° ou à 25°.

Formule des substances.	Conductibilité spécifique.	Titre de la solution.	Publié dans:
$CaCl_2$	1032×10^{-6} à 18°	0.01 norm.	KOHLRAUSCH und HOLBORN Leitvermögen der Electrolyten 1898, p. 161.
$Ca(NO_3)_2$	992×10^{-6} „	0.01	p. 161.
$Ca(C_2H_3O_2)_2$	719×10^{-6} „	0.01	
$Mg(CHO_2)_2$	944×10^{-6} à 25°	0.01	p. 171.
$Ca(OH)_2$	2200×10^{-6} „	0.01	p. 167.
KOH	2280×10^{-6} à 18°	0.01	p. 160.
KNO_3	1181×10^{-6} „	0.01	p. 159.
$KC_2H_3O_2$	940×10^{-6} „	0.01	p. 159.

La plupart des valeurs ci-dessus sont obtenues par interpolation des résultats de déterminations sur des solutions qui diffèrent le moins possible de 0.01 normales. Il peut être utile de comparer ici les chiffres de la conductibilité donnés dans le Zeitschr. f. physik. Chem.; Bd. LI, Heft 6.

Le Dr. SCHOORL, lecteur à l'université d'Amsterdam, a consacré dans le Pharm. Weekblad (N°. 8, 25 Fev. 1905) un article à mon étude des transformations de l'hydrate de chloral par les bases; il trouve que mes recherches donnent un aperçu plus précis de la nature de la réaction de l'hydrate de chloral avec les alcalis, que l'influence d'un excès d'alcali et de sels alcalins neutres est incontestable, mais qu'il y a encore quelques points à élucider. Il fait allusion ainsi en égard

si l'on songe, que les réactions accessoires sont alors très importantes; il se forme en effet beaucoup d'ions Cl et le reste de l'eau de chaux est certainement complètement transformé en carbonate de calcium.

L'exposé, qui précède, confirme mes hypothèses exprimées dans ma précédente communication au sujet du mécanisme de la réaction en question. Je crois avoir démontré qu'avec une base il se forme un sel de l'hydrate de chloral, qui est fortement dissocié hydrolytiquement. Ce sel subit la dissociation électrolytique; l'ion négatif passe dans le nouvel état d'équilibre en l'ion de l'acide formique et chloroforme. Cette transformation est lente et sa vitisse diminue en raison de l'augmentation de la dissociation hydrolytique, lorsque le sel est à lui-même sans excès de base. S'il y a un excès de base, la dissociation hydrolytique est contrariée et la réaction accélérée, et le caractère monomoléculaire de la réaction apparait complètement. On a donc le schéma suivant:

$$CCl_3-\underset{H}{C}<^{OH}_{OH} + KOH \rightleftarrows CCl_3-\underset{H}{C}<^{OH}_{OK} + H_2O.$$

$$CCl_3-\underset{H}{C}<^{OH}_{OK} \rightleftarrows CCl_3-\underset{H}{C}<^{OH}_{O-} + \overset{+}{K}.$$

$$CCl_3-\underset{H}{C}<^{OH}_{O-} = CCl_3H + O = \underset{H}{C}-O-.$$

Le temps nécessaire à l'accomplissement de la première phase est pratiquement nul; pour la troisième, c'est la réaction monomoléculaire que l'on mesure.

---

aux résultats de Böttger et de Kötz que j'ai signalés au commencement de mon travail, à la question de savoir si la réaction est monomoléculaire ou bimoléculaire; pour établir la nouvelle conception il croit nécessaire d'établir directement que l'hydrate de chloral forme un sel avec la soude caustique. La discussion des méthodes et des résultats de Böttger et de Kötz, ainsi que mes determinations de la conductibilité répondent au voeu exprimé par le Dr. Schoorl.

Il reste maintenant encore à étudier la réaction qui se produit avec l'hydroxyde de baryum, et à faire usage de la plus grande solubilité de cette base pour établir d'une manière définitive l'action retardatrice des sels neutres des acides faibles [1]).

Utrecht, 5 Juin 1905.

---

[1]) La note que HANS et ASTRID EULER viennent de publier dans les Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 38 No. 11, p. 2551, parut, lorsque ce mémoire se trouva déjà sous presse. Je ne puis que fixer l'attention sur ce travail, qui porte pour titre „Zur Kenntnis des Formaldehyds und der Formiatbildung", et qui est tout à fait analogue au mien. Comme le remarquent les savants suédois, qui renvoient à ma publication dans le tome 23 de ce Recueil, leurs résultats confirment les miens. en ce qu'ils trouvent que la formaldéhyde a des propriétés acides faibles, et qu'elle forme avec les alcalis des sels, qui sont partiellement hydrolysés en solution alcaline. En supposant, que la dissociation électrolytique de l'hydrate de sodium soit totale, ils admettent la réaction suivante:

$$H_2C{<}^{OH}_{OH} + \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH} = H_2C{<}^{\overline{O}}_{OH} + \overset{+}{Na} + H_2O.$$

H. et A. EULER prouvent aussi par voie physico-chimique l'existence dans la solution du sel de la formaldéhyde; dans ce but ils déterminent l'abaissement du point de congélation, la conductibilité électrolytique et la vitesse de saponification des solutions de l'aldéhyde, de l'alcali et de leurs mélanges. Leur interprétation de l'action des alcalis sur la formaldéhyde et la mienne quant à l'action des alcalis sur l'hydrate de chloral correspondent aussi pour ce qui concerne l'état de dissociation hydrolytique dans lequel les sels se trouvent.

Sous plusieurs rapports les résultats de H. et A. EULER ne sont pas comparables aux miens à cause de différences de la nature de la réaction, de température et de concentration. Mes résultats se rapportent à de grandes dilutions, à des rapports déterminés de concentration de base et d'hydrate de chloral te à de basses températures.

Recherches expérimentales sur la nature des sucres de quelques glucosides,

PAR *M.* H. TER MEULEN.

Introduction.

Les glucosides sont des corps qu'on peut supposer comme se formant par la combinaison d'un sucre avec une autre substance, sous perte d'eau; le sucre d'un glucoside est donc le sucre que l'on obtient d'un glucoside par un dédoublement hydrolytique. Il y a différentes manières de préparer le sucre: on peut traiter le glucoside avec des acides, des alcalis, quelquefois même avec de l'eau à une température élevée, enfin on peut le soumettre à l'action d'un enzyme. Cependant si le sucre d'un glucoside est hydrolysable lui-même, ces différentes manières de le traiter ne donnent pas le même produit.

Je citerai comme exemple l'hydrolyse de la xanthorhamnine par un enzyme et par un acide. Dédoublé par l'enzyme nommé rhamninase, le glucoside produit de la rhamnétine et du rhamninose:

$$\underset{\text{xanthorhamnine.}}{C_{34}H_{42}O_{20}} + H_2O = \underset{\text{rhamnétine.}}{C_{16}H_{12}O_7} + \underset{\text{rhamninose.}}{C_{18}H_{32}O_{14}}.$$

Ce rhamninose est un triose qui donne une molécule de galactose et deux molécules de rhamnose sous l'action des acides:

$$C_{18}H_{32}O_{14} + 2\,H_2O = \underset{\text{galactose.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{rhamnose.}}{2\,C_6H_{12}O_5}.$$

Quand on hydrolyse la xanthorhamnine en chauffant avec un acide dilué on n'obtient pas de rhamninose; les produits de la réaction sont la rhamnétine le galactose et le rhamnose:

$$C_{34}H_{42}O_{20} + 3\,H_2O = C_{16}H_{12}O_7 + 2\,C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Ainsi l'on voit que l'hydrolyse va plus loin quand on mploie un acide, que quand on emploie l'enzyme. Ce lernier a fourni le véritable sucre du glucoside, tandis ue l'acide l'a aussi hydrolysé en donnant des produits econdaires.

Si le sucre d'un glucoside n'est pas un monose il faut lonc éviter l'emploi d'un acide pour le préparer. Quand on btient p. e. du glucose, du galactose et du rhamnose en raitant la convallamarine avec des acides [1]), la question de a nature du sucre de la convallamarine n'est pas élucidée; l se peut très bien que ce sucre soit un polyose hydroysable, pouvant produire les monoses susdits.

En étudiant la littérature on remarque qu'on ne connaît e sucre que d'un nombre très restreint de glucosides, et ue souvent l'observation que le sucre d'un glucoside levrait être du glucose est insuffisamment prouvée.

C'est à juste titre que M. v. Lippmann dit dans son travail ur les sucres [2]), après l'énumération d'un nombre de glucosides dont le sucre serait du glucose: „Der Beweis, ‚dass der gebildete Zucker reiner Traubenzucker ist, lässt ‚aber auch bei den aufgezählten Glycosiden noch mannig‚fache Zweifel zu, um so mehr als sogar die, auf Vergleich ‚der physikalischen und chemischen Eigenschaften beruhen‚den Schlussfolgerungen einiger Forscher, später wieder ‚als unzutreffend bestritten wurden." Après en avoir donné uelques exemples il finit par: „Wie man sieht, bedarf also ‚dieses ganze Gebiet neuer, gründlicher Durchforschung."

Pour mes recherches je me suis servi d'une nouvelle néthode qui me semble recommandable. D'abord je donnerai e principe de la méthode, ensuite je la mettrai à l'épreuve ar son application à quelques glucosides dont nous conaissons le sucre avec certitude, et enfin je donnerai le

---

[1]) Votoček et Vondraček. Ber. D. Chem. Ges. 1903. p. 4372.
[2]) Die Chemie der Zuckerarten. 2me Ed. p. 83.

résultat de mes recherches par rapport à quelques glucosides dont le sucre n'était pas connu, ou du moins insuffisamment identifié.

I. Description de la méthode.

La recherche de Croft Hill, par laquelle il était démontré que l'hydrolyse du maltose par la maltase est une réaction réversible, m'avait suggéré l'idée que les dédoublements enzymatiques des glucosides pourraient être réversibles aussi, et qu'ils pourraient donc être représentés ainsi:

$$\text{glucoside} + \text{eau} \rightleftharpoons \text{sucre} + \text{corps non-sucré.}$$

Si cette supposition était juste, et si la formule $C = \frac{a_1\ a_2}{b_1\ b_2}$ était applicable, le dédoublement d'un glucoside par un enzyme serait moins complet si l'on ajoutait d'avance un des produit du dédoublement, toutes les autres conditions étant égales.

Cela m'a donné l'idée de déterminer le sucre d'un glucoside de la manière suivante:

On verse dans un certain nombre de flacons des quantités égales de glucoside, d'eau et d'enzyme, et aussi des quantités égales de sucres différents; on maintient les flacons à une température constante, et après que l'équilibre ait été atteint on détermine d'une manière quelconque à quel degré le glucoside a été dédoublé, dans chacun des flacons. On peut s'attendre à trouver l'hydrolyse également avancée dans tous les flacons, excepté dans celui qui contient le sucre identique à celui qui est formé par le dédoublement du glucoside. Avant tout il fallait obtenir la certitude que les réactions enzymatiques sont réversibles.

Tammann [1]) qui a étudié en détail l'action des enzymes a fait l'observation, que ces hydrolyses ne se passent pas

---

[1]) Zeitschr. Physik. Chem. III 1889, p. 25. et Zeitschr. Physiol. Chem. 1892, p. 271.

quantitativement, et que la limite atteinte dépend de la concentration et de la température, mais il n'attribue pas ce fait à la réversibilité.

Plus tard Croft Hill [1]) a prouvé la réversibilité d'une réaction enzymatique: la maltase, qui hydrolyse le maltose en produisant deux molécules de glucose, peut au contraire dans une solution concentrée de glucose, former un biose qu'il prit d'abord pour du maltose, mais qu'il reconnut plus tard pour un mélange d'un nouveau biose, qu'il appela révertose [2]), et de maltose; cette dernière observation ne change rien à la preuve de la réversibilité, la révertose étant, elle aussi dédoublée en glucose par la maltase, en solution diluée.

Emmerling [3]) a trouvé un autre effet synthétique de la maltase; Fischer ayant démontré que la maltase dédouble l'amygdaline en donnant du glucose et un nouveau glucoside, l'amygdonitrile-glucoside, le premier a fait la découverte que cet enzyme, dans une solution concentrée des deux produits de dédoublement, régénère l'amygdaline.

Récemment les exemples se sont multipliés; la production de butyrate d'éthyle par l'acide et l'alcool, sous l'influence du ferment pancréatique [4]); la formation d'éthers de la glycérine et des acides gras ou des acides inorganiques en présence de la sérolipase [5]); le glucose et le galactose se combinant sous l'influence de la lactase du kéfir pour former l'isolactose [6]); tandis que Pottevin [7]) a fait connaître la synthèse de la mono-oléine, résultant de l'acide oléique et de la glycérine, par le ferment du pancréas.

Ainsi il est hors de doute que plusieurs dédoublements

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1898. p. 634.
[2]) Journ. Chem. Soc. 1903. p. 578.
[3]) Ber. D. Chem. Ges. 1901. p. 3810.
[4]) Kastle et Loevenhart. American Chem. Journ. 26 (1901) p. 533.
[5]) Hanriot. Comptes rendus 1901 I p. 212.
[6]) Fischer et Armstrong. Ber. D. Chem. Ges. 1902. p. 3144.
[7]) Comptes rendus. 1903 I p. 1152.

enzymatiques soient réversibles, quoiqu'il puisse s'en trouver peut-être qui ne le soient guère ou pas.

Lorsque j'entrepris mon investigation, la premiére observation de Croft Hill seule était connue, et il fallait me procurer encore plus de sûreté au sujet de la réversibilité. Pour cela je n'ai pas essayé de réaliser la synthèse des glucosides de leurs produits de dédoublement, mais j'ai étudié l'effet de ces derniers sur la décomposition de leurs glucosides. Si la réaction hydrolytique était entravée en ajoutant à la solution du glucoside un des produits de dédoublement, la réversibilité, à mon opinion, eût été prouvée, pourvu que — et c'est une condition essentielle — ce produit n'agît pas comme poison sur l'enzyme.

On sait que la partie non-sucrée de plusieurs glucosides est nuisible aux enzymes; le bisulfate de potassium de la sinigrine, l'aldéhyde benzoïque et l'acide cyanhydrique de l'amygdaline sont plus ou moins toxiques pour les enzymes; de même la saligénine (alcool o. oxybenzylique) de la salicine entrave fortement la décomposition de la xanthorhamnine par la rhamnase.

Supposons qu'on ajoute de l'acide cyanhydrique à une solution d'amygdaline qui soit en train d'être décomposée par de l'émulsine, et qu'on observe un ralentissement de la réaction; il serait prématuré de conclure que le dédoublement de l'amygdaline est une reaction réversible; au contraire on aurait le droit d'attribuer ce dédoublement moins complet à la toxicité de l'acide cyanhydrique. A cause de cela j'ai choisi les sucres comme produits de dédoublement qui seraient à ajouter; on pouvait s'attendre à ce qu'ils ne fussent pas toxiques et mes recherches ont prouvé la justesse de cette supposition.

Je me suis donc posé la question suivante. Quand, à la solution d'un glucoside qui sera décomposé par un enzyme, on ajoute préalablement le sucre qui se forme par l'hydrolyse, le dédoublement sera-t-il moins complet qu'il ne le serait dans les mêmes conditons, sauf l'addition de sucre

Pour un seul glucoside, l'amygdaline, on avait étudié cette influence. TAMMANN [1]) a trouvé qu'en ajoutant du glucose le dédoublement de ce glucoside est quelque peu entravé. On ne peut pas se fier complètement à ce résultat, le degré de dédoublement ayant été déterminé par le dosage de l'acide cyanhydrique après distillation. Or, TAMMANN lui même nous montre que, dans une solution diluée, l'acide cyanhydrique, sous l'influence de l'émulsine, subit un changement, inexpliqué du reste, qui empêche le dosage exact, une quantité de 5 à 50 pour cent du total ayant disparu en 24 heures, selon la température et la concentration.

Quant aux glucosides qui pourraient me servir pour prouver l'exactitude de ma méthode, le choix était très restreint. Je devais me servir de glucosides dont le sucre était bien connu, et par préférence de glucosides ne fournissant pas le même sucre. Je choisis la xanthorhamnine qui fournit du rhamninose, et la salicine et l'amygdaline dont on sait que le sucre est le d-glucose.

Recherches sur le dédoublement de la xanthorhamnine en présence de différents sucres.

La xanthorhamnine est le glucoside qui se trouve e. a. dans les graines de Rhamnus infectoria. Il se dissout facilement dans l'eau et est dédoublé par l'enzyme rhamninase en rhamnétine, une méthylquercétine d'une belle couleur jaune, insoluble dans l'eau, et en sucre rhamninose. On peut suivre aisément la marche de l'hydrolyse du glucoside par le pesage de la rhamnétine sur un filtre taré. Quoique la xanthorhamnine soit connue depuis longtemps, il régnait jusqu'à ces derniers temps de l'incertitude sur la nature de son sucre. GELLATLY [2]) le décrit comme glucose, SCHÜTZENBERGER [3]) comme un sirop épais, incristallisable et très

---

[1]) v. la note p. 446.

[2]) Edinb. New Phil. Journ. 7, p. 252. et Chem. Centralbl. 1858. p. 477.

[3]) Ann. Chim. Phys. [4] 15, p. 118. et Bull. Soc. Chim. 1868. 10, p. 179.

hygroscopique, STEIN [1]) comme une masse gommeuse sans saveur, et LIEBERMANN et HÖRMANN [2]) comme une substance bien cristallisable, le rhamnose ou l'isodulcite.

Ces derniers savants ont raison en ce qu'on peut voir se former du rhamnose, en décomposant une solution de xanthorhamnine par un acide et en évaporant le liquide duquel on a séparé la rhamnétine; des deux sucres présents le rhamnose se prend en cristaux, tandis que le galactose reste dans l'eau-mère. Pourtant ces deux sucres ne sont que des produits secondaires; le vrai sucre de la xanthorhamnine est le rhamninose $C_{18}H_{32}O_{14}$; c'est TANRET [3]) qui le premier a obtenu ce sucre, en hydrolysant le glucoside par la rhamninase.

Ne pouvant me procurer de la xanthorhamnine dans le commerce, je l'ai préparée selon LIEBERMANN et HÖRMANN [4]) en traitant les graines pulvérisées avec de l'alcool bouillant; cette préparation n'offre pas de difficultés. Le produit brut étant purifié par des recristallisations dans l'alcool, le glucoside pur se présente sous forme d'aiguilles jaunes microscopiques.

J'ai pris pour formule $C_{34}H_{42}O_{20}$ en additionnant les formules de la rhamnétine et du rhamninose, et en déduisant une molécule d'eau; le glucoside a deux molécules d'eau de cristallisation. Le rendement en rhamnétine en cas d'hydrolyse complète s'accorde avec cette supposition.

J'ai préparé le rhamninose selon TANRET en dédoublant le glucoside avec de la rhamninase; j'obtins le sucre sous forme d'une masse amorphe, d'une couleur brun-clair; en le mettant à tour de rôle dans une étuve à 100° et dans un exsiccateur à vide je l'ai séché complètement, ce qui permit de le réduire en poudre. Je n'ai pas réussi à le cristalliser.

---

[1]) Journ. Prakt. Chem. 1869. **106**, p. 5.
[2]) Lieb. Ann. **196**, p. 323.
[3]) Comptes rendus **129**, p. 725.
[4]) Lieb. Ann. **196**, p. 307.

La rhamninase, l'enzyme des graines, peut être obtenue en traitant les graines broyées avec de l'eau, et en ajoutant de l'alcool à la liqueur filtrée; j'ai préféré la préparer sous une forme moins pure, mais plus facile à manier; d'abord j'ai laissé les graines en contact avec de l'eau tiède afin d'hydrolyser la majeure partie du glucoside; ensuite j'ai ajouté de l'alcool sans filtrer, et j'ai lavé la masse avec de l'alcool dilué pour éliminer le sucre et le glucoside non-dédoublé; enfin la masse fut pressée et séchée à une température modérée. De cette manière j'obtins un produit très actif, qui cède la rhamninase à de l'eau froide ou tiède. En filtrant, on obtient une solution claire de l'enzyme, et ne contenant ni sucre ni glucoside. A l'aide des produits décrits ci-dessus j'ai pu faire l'expérience suivante.

Quatre flacons, renfermant une solution de xanthorhamnine et de sucre, furent mis dans un bain-marie à 38°; chaque flacon contenait 2.015 gr. de xanthorhamnine ($\frac{1}{400}$ gr. mol.); on avait ajouté en outre au premier 11.8 gr. de rhamninose ($\frac{1}{40}$ gr. mol.), au second 11.8 gr. de glucose, au troisième 11.8 gr. de saccharose, tandis que le quatrième n'avait pas reçu d'addition de sucre; le contenu de tous les flacons était dissous dans de l'eau à faire 100 c. c.

Après quelque temps je versai dans chaque flacon 10 c. c. d'une solution filtrée de rhamninase (5 gr. d'enzyme traités avec 100 c. c. d'eau pendant une heure et demie à 38°), et je les agitai bien. De temps en temps je prenais — en ayant soin de bien agiter préalablement — de chaque flacon un peu plus de 10 c. c. que je refroidissais immédiatement à 15°; puis j'en prenais au moyen d'une pipette 10 c. c. que je filtrais par un filtre taré; le précipité était bien lavé à l'eau et séché à 105°. C'est ainsi que je pus doser la quantité de rhamnétine, qui est suspendue dans 10 c. c. de la solution renfermée dans les flacons. Si l'hydrolyse est complète, 10 c. c. doivent produire 71.8 m.gr. de rhamnétine.

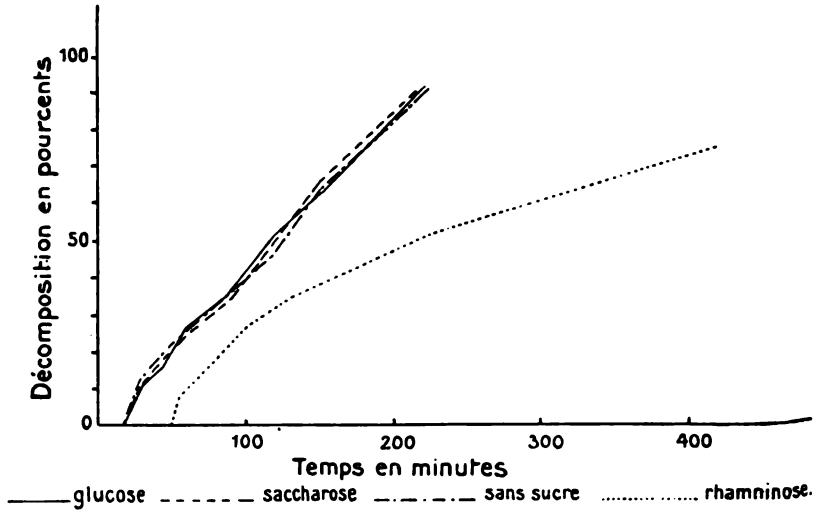
La table suivante donne les résultats obtenus:

Table I.

Sucre ajouté.

Minutes.	Rhamninose.		Glucose.		Saccharose.		Sans sucre.	
	m.gr. de rhamnétine	dédoubl. en %	m.gr. de rhamnétine	dédoubl. en %	m.gr. de rhamnétine.	dédoubl. en %	m gr. de rhamnétine.	dédoubl en %
30	0		7.5	10.4	7.8	10.9	9.0	12.5
45	0		11.2	15.6	12.4	17.3	13 2	18.4
50	léger trouble							
55	5.6	7.8						
60	—		18.5	25.8	17.7	24.6	16.9	23.6
70	9.5	13.2						
90	—		24.9	34.7	23.5	32.8	24.7	34.4
100	18.7	26.0						
120	—		36.9	51.4	35.5	49.5	34.1	47.5
135	25.3	35.2						
150	—		44.5	62.0	46.6	65.0	44.9	62.5
225	36.6	51.0	65.8	91.7	66.0	92.0	64.4	89.7
420	54.0	75.2						
24 heures	71.1	100	72.2	100	71.8	100	71.7	100

Voici la représentation graphique de ces chiffres:



On voit dans ce tableau que les lignes qui représentent le dédoublement du glucoside dans les liqueurs contenant le glucose et le saccharose et dans la liqueur non-sucrée, ont à peu près le même cours, tandis que la ligne du rhamninose a une tout autre direction. Pourtant après 24 heures le dédoublement est complet dans tous les flacons; non seulement les chiffres de la rhamnétine sont égaux — en tenant compte des erreurs d'observation — mais aussi la liqueur filtrée ne se colora plus en vert avec une solution de chlorure ferrique, ce qui serait le cas s'il y avait encore des traces de xanthorhamnine.

Ce dédoublement complet s'explique par l'insolubilité presque totale de la rhamnétine. Dans la formule $a_1 = c \frac{b_1 b_2}{a_2}$ a_1 représente la concentration du glucoside et b_2 celle de la rhamnétine, à l'état d'équilibre; on voit que si b_2 est presque zéro, a_1 doit également être très minime.

Cette expérience nous apprend que, pour étudier l'action de différents sucres sur l'hydrolyse de la xanthorhamnine, il faut déterminer le degré de dédoublement avant que l'équilibre ne soit atteint. J'en tins compte en faisant l'expérience suivante.

Dix flacons contenaient chacun 1.0075 gr. de xanthorhamnine, 5.9 gr. de sucre, 45 c.c. d'eau et 5 c.c. d'une solution d'enzyme; je les mis dans un bain-marie à 34°. Après deux heures et demie et vingt-quatre heures je dosai la quantité de rhamnétine dans 10 c.c. de la manière indiquée ci-dessus. En cas de dédoublement complet 10 c.c. doivent produire 79 m.gr. de rhamnétine.

Table II.

Sucre ajouté.	Après 2 h. et ½.		Après 24 heures.	
	m.gr. de rhamnétine.	dédoubl. en %.	m.gr. de rhamnétine.	dédoubl. en %.
1 glucose	43.5	55.1	80.0	100
2 lévulose	43.8	55.5	79.2	—
3 galactose	43.8	55.5	79.8	—
4 rhamnose	43.4	55.0	79.3	—
5 sans sucre	44.8	56.6	79.6	—
6 saccharose	44.9	56.8	79.9	—
7 lactose	44.8	56.7	79.7	—
8 maltose	44.2	56.0	79.9	—
9 raffinose	44 7	56.6	79.9	—
10 rhamninose	30.8	39.0	79.0	—

Le seul sucre qui ralentisse l'hydrolyse est le rhamninose. On remarque que le glucose n'a aucune influence, tandis qu'il entrave, comme on le verra plus tard, très fortement l'hydrolyse des glucosides dérivés du glucose.

Recherches sur le dédoublement de la salicine et de l'amygdaline en présence de différents sucres.

J'ai choisi la salicine et l'amygdaline parce que leur sucre est bien connu et qu'ils se prêtent aisément à un dosage. Leur sucre est le d. glucose ainsi que l'a constaté Schmidt [1]); il est vrai que Hesse [2]) a émis des doutes quant au sucre de la salicine, mais les recherches de von Lippmann [3]), qui démontrèrent l'identité du sucre de la populine avec le d. glucose, prouvèrent en même temps que le sucre de la salicine est du d. glucose, la populine étant un dérivé benzoylique de la salicine.

J'ai déterminé des manières suivantes le degré de dédoublement de la salicine et de l'amygdaline.

---

[1]) Lieb. Ann. **119**, p. 97 et 100.
[2]) Lieb. Ann. **176**, p. 112.
[3]) Ber. D. Chem. Ges. 1879, p. 1648.

La salicine produit, sous l'action de l'émulsine, de la saligénine (alcool o. oxybenzylique) et du glucose:

$$\underset{\text{salicine.}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{d. glucose.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{saligénine.}}{C_7H_8O_2}.$$

La saligénine se dissout facilement dans l'éther, tandis que la salicine y est insoluble; on peut donc les séparer par ce dissolvant. Au moment où l'on veut déterminer la quantité de salicine dédoublée, on détruit l'enzyme en faisant passer un courant de vapeur par la solution; ensuite on laisse refroidir et l'on épuise le liquide avec de l'éther. Celui-ci est chassé à une température peu élevée et le résidu, après avoir été séché dans le vide, est repris par de l'éther sec; c'est ainsi qu'on élimine les traces de salicine et de sucre qui ont accompagné la saligénine. Finalement on chasse l'éther, on sèche dans le vide et on pèse la saligénine.

Dans mes expériences avec l'amygdaline j'ai employé la méthode de Ripper [1]) pour doser l'aldéhyde benzoïque qui prend naissance quand l'amygdaline est hydrolysée. Cette méthode est basée sur le fait que les aldéhydes forment avec le bisulfite de potassium des combinaisons qui ne sont pas attaquées par l'iode.

De la liqueur contenant l'amygdaline dédoublée je chassai l'aldéhyde benzoïque au moyen de vapeur d'eau, et je la recueillis dans un flacon refroidi par de la glace; ensuite j'ajoutai au distillatum une certaine quantité de solution de bisulfite de potassium titrée, et je bouchai le flacon après l'avoir rempli avec de l'eau Après une heure je déterminai l'excès de bisulfite au moyen d'iode $\frac{N}{10}$. Le titre du bisulfite était contrôlé avant chaque série de déterminations.

Quand on examine l'action de l'émulsine en présence et dans l'absence de glucose, on remarque qu'au commencement tout se passe comme on s'y attendait; dans les solutions qui ne contiennent pas de glucose la vitesse de la

---

[1]) Zeitschr. Anal. Chem. 1902, p. 61. Monatshefte f. Chem. 21, p. 1079.

réaction est plus grande que dans les autres. Mais après quelque temps on observe un fait inattendu: l'hydrolyse dans la liqueur non-sucrée cesse, tandis qu'elle continue dans l'autre.

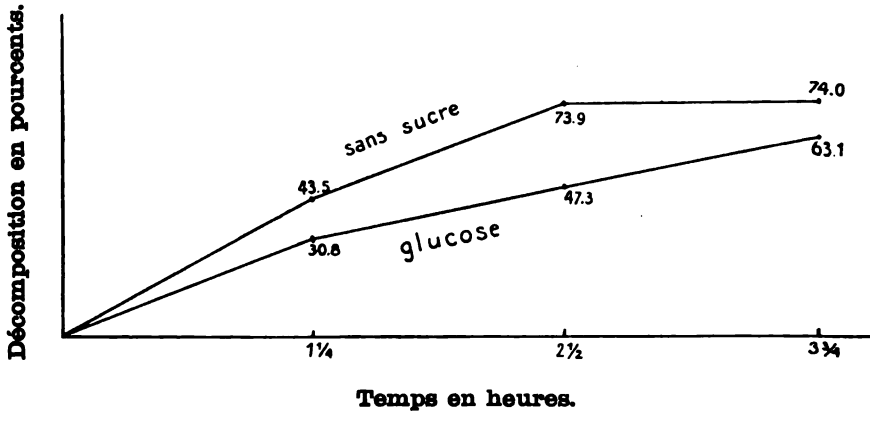
Voici par exemple le résultat d'une expérience avec la salicine:

Deux flacons, qui contenaient chacun 2.002 gr. de salicine (0.007 gr.-mol.) sur 130 c.c. d'eau — tandis qu'à l'un d'eux on avait ajouté 12.6 gr. de glucose (0.07 gr.-mol.) — furent placés dans un bain-marie à 45°; quand le contenu eut pris la température du bain on introduisit dans chaque flacon 10 c.c. d'une solution d'émulsine, préparée en traitant un gramme d'amandes douces, dégraissées et finement pulvérisées, avec 100 c.c. d'eau et en filtrant.

De temps en temps on déterminait dans 20 c.c. de la solution la quantité de saligénine de la manière décrite ci-dessus. Voici les résultats obtenus:

Table III.

Heures.	Flacon conten. d. glucose.		Flacon sans glucose.	
	m.gr. de saligénine.	dédoubl. en %.	m.gr. de saligénine.	dédoubl. en %.
1¼	38.2	30.8	54.0	43.5
2½	58.7	47.3	91.6	73.9
3¾	78.2	63.1	91.8	74.0



On voit qu'après deux heures et demie l'hydrolyse dans le flacon sans sucre a cessé, tandis qu'elle continue régulièrement dans l'autre.

Après un temps plus long encore on observe le fait étrange, que le degré de dédoublement dans le flacon contenant le glucose surpasse celui de l'autre flacon. C'est surtout en opérant à une haute température que ce phénomène se produit.

Voici le résultat de quelques investigations à cet égard:

Expérience avec la salicine. Je préparai les solutions suivantes:

A. 3.003 gr. de salicine, 30 c.c. d'une solution d'émulsine (1 gr. d'amandes sur 100 c.c. d'eau) et de l'eau à faire 210 c.c.

B. 3.003 gr. de salicine, 30 c.c. de la même solution d'émulsine, 18.9 gr. de glucose et de l'eau à faire 210 c.c.

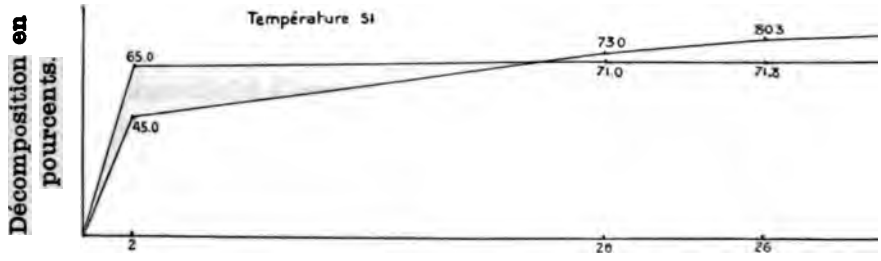
Je plaçai dans un thermostat à 51° quatre flacons contenant chacun 20 c.c. d'A et quatre flacons avec 20 c.c. de B, et dans un bain-marie à 11° cinq flacons avec 20 c.c. d'A et cinq flacons avec 20 c.c. de B.

Dans chaque flacon A il y avait donc 0.286 gr. de salicine (0.001 gr. mol.); dans chaque flacon B il y en avait autant et en outre 1.80 gr. de glucose (0.01 gr. mol.)

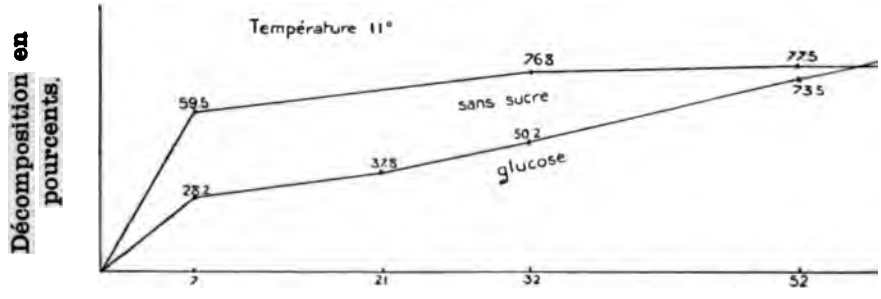
Voici les résultats obtenus.

Table IV. Température 51°.

Heures.	Avec du glucose.		Sans glucose.	
	m.gr. de saligénine.	dédoubl. en %.	m.gr. de saligénine.	dédoubl. en %.
2	55.8	45.0	80.4	65.0
20	90.4	73.0	88.8	71.0
26	99.5	80.3	89.0	71.8
31	103.4	83.5	90.0	72.5
Table V.	Température 11°.			
7	34.9	28.2	73.5	59.5
21	46.8	37.8	échoué	
32	62.3	50.2	95.4	76.8
52	91.1	73.5	96.0	77.5
60	101.7	82.0	96.2	77.6



Temps en heures.



Temps en heures.

Expérience avec l'amygdaline. Je préparai les deux solutions suivantes:

A. 2.044 gr. d'amygdaline et 28.8 gr. de glucose avec de l'eau à faire 200 c.c., et 50 c.c. d'une solution d'émulsine (1 gr. d'amandes sur 100 c.c. d'eau).

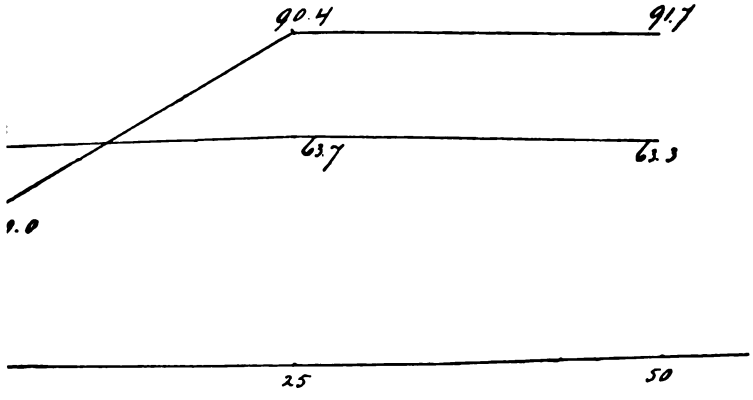
B. 2.044 gr. d'amygdaline, de l'eau à faire 200 c.c., et 50 c.c. la même solution d'émulsine.

Trois flacons contenant chacun 50 c.c. d'A et trois flacons contenant chacun le même volume de B. furent placés dans un thermostat à 51°. Dans tous les flacons se trouvaient donc 0.4088 gr. d'amygdaline (0 0008 gr. mol.), et dans les flacons A en outre 5.76 gr. du glucose (0.032 gr. mol.).

La table suivante donne le résultat:

Table VI.

Heures.	Avec du glucose.		Sans glucose.	
	m.gr. d'aldéh. benzoïque.	dédoubl. en %.	m.gr. d'aldéh. benzoïque.	dédoubl. en %.
3	33.9	40.0	51.1	60.3
25	76.6	90.4	54.0	63.7
50	77.9	91.7	53.7	63.3



Temps en heures.

es expériences démontrent qu'au commencement la
ıse de l'hydrolyse est plus grande dans la solution sans
ose que dans l'autre, mais que vers la fin de la réaction
drolyse est plus complète dans la liqueur sucrée.
uelle est la cause de ce phénomène? Quand l'hydrolyse
e dans la liqueur non sucrée, il ne peut pas y avoir
uilibre chimique, car, si ceci était le cas, il y aurait
i équilibre à un même degré d'hydrolyse dans la
eur sucrée.
i l'hydrolyse cesse, c'est parce que l'enzyme est détruit
vite dans la solution qui ne contient pas de sucre.
ous les enzymes sont détruits plus ou moins vite en
tion aqueuse; très lentement quand la température est
e, et d'autant plus vite que la température est plus

élevée; en ajoutant du glucose on ralentit cette destruction. Dans l'expérience avec la salicine à 51° l'émulsine était encore active après 10 heures dans la solution sucrée; dans l'autre elle était déjà détruite, fait prouvé en ajoutant de la salicine en poudre, ce qui n'augmente pas la saligénine. Si l'enzyme avait été encore actif, au moins une partie de la salicine ajoutée aurait dû être hydrolysée. De la même manière j'ai pu démontrer, que dans l'expérience avec l'amygdaline l'émulsine était encore active dans la solution sucrée, lorsqu'elle était déjà détruite dans l'autre.

Ce n'est pas seulement le glucose qui préserve l'émulsine; d'autres sucres en font autant.

En voici un exemple.

Quatre flacons, contenant chacun 0.511 gr. d'amygdaline, 17.2 gr. de sucres différents, 50 c. c. d'eau et 10 c. c. d'une solution d'émulsine furent mis dans un thermostat à 51°, ainsi qu'un cinquième flacon ne contenant pas de sucre. Après 22 heures je déterminai la quantité d'aldéhyde benzoïque formée:

Table VII.

Sucre ajouté.	m.gr. d'aldéhyde benzoïque.	dédoublement en %.
1. Glucose	91	86
2. Lévulose	93	88
3. Galactose.	100	94
4. Lactose	88	83
5. Sans sucre	46	43

Ces expériences prouvent que l'émulsine ne perd pas aussi vite son action dans une solution contenant du sucre que dans une solution non-sucrée.

Il paraît que c'est une propriété générale des enzymes; on sait que la diastase de l'orge germée résiste mieux à une température élevée quand elle agit sur de l'amidon, et qu'elle est donc en présence de maltose, que quand on la chauffe en solution aqueuse. Le saccharose a un même effet

sur la sucrose, ainsi que l'ont démontré O. Sullivan et Tompson [1]).

On aurait pu s'attendre à trouver dans les flacons 2, 3 et 4 (v. la table VII) des quantités d'aldéhyde benzoïque égales entre elles, et un peu supérieures à celle du flacon 1. Cela aurait probablement été le cas si l'émulsine avait gardé sa force primitive; mais l'enzyme a été affaiblie par le chauffage, et puisque nous ne connaissons pas les lois qui régissent ce phénomène, nous ne pouvons pas tirer de conclusions de l'état final.

Ce qui précède nous apprend donc que, quand on veut étudier l'action de différents sucres sur la marche de l'hydrolyse d'un glucoside, il ne faut pas attendre que la réaction ait cessé, mais qu'au contraire il faut examiner les résultats après un temps assez court, pour que l'enzyme ne soit pas affaiblie d'une façon appréciable.

Quand on se tient à cette règle, on obtient avec l'amygdaline et la salicine des résultats très satisfaisants, ainsi qu'on peut le voir par les expériences suivantes:

Expérience avec l'amygdaline. Chaque flacon contenait 0.511 gr. d'amygdaline, 7.2 gr. de sucre, 50 c.c. d'eau et 10 c.c. d'une solution d'émulsine (1 gr. d'amandes sur 100 c.c. d'eau). La température était de 51°, la durée de l'hydrolyse de trois heures et demie.

Résultat:

Table VIII.

Sucre ajouté.	m.gr. d'aldéhyde benzoïque.	dédoublement en %.
Galactose.	66.5	62.7
Lévulose.	65.3	61.6
Saccharose.	65.5	61.8
Maltose.	65.6	61.9
Rhamninose.	63.5	60.0
Sans sucre.	64.7	61.0
Glucose.	38.0	35.9

[1]) Duclaux. Traité de microbiologie II p. 186.

Expérience avec la salicine. Dans chaque flacon il y avait 0.286 gr. de salicine, 3.6 gr. de sucre, 20 c.c. d'eau et 10 c.c. de la même solution d'émulsine. Température 20°, durée 18 heures.

Résultat:

Table IX.

Sucre ajouté.	m.gr. de saligénine.	dédoublement en %.
Lévulose.	100.3	80.9
Saccharose.	100.9	81.4
Galactose.	100.5	81.0
Sans sucre.	101.5	81.9
Glucose.	62.6	50.5

Les expériences qui précèdent nous ont donc montré que la vitesse de l'hydrolyse de la xanthorhamnine est ralentie par le rhamninose et celle de l'amygdaline et de la salicine par le glucose, tandis que le glucose n'a pas d'influence sur l'hydrolyse de la xanthorhamnine, ni le rhamninose sur celle de l'amygdaline.

Il nous est donc permis de conclure que la vitesse de l'hydrolyse d'un glucoside est seulement ralentie par le sucre identique à celui qu'il contient lui-même, et nous pouvons donc employer ce phénomène pour la recherche des sucres des glucosides.

Nos expériences n'ont pas prouvé que la formule $C \frac{a_1 \, a_2}{b_1 \, b_2}$ soit applicable à l'hydrolyse des glucosides, mais ceci n'était pas nécessaire pour notre but. Cependant la reversibilité des dédoublements enzymatiques des glucosides est rendu très probable, parce qu'elle explique d'une manière simple le ralentissement de l'hydrolyse quand on ajoute le sucre du glucoside.

II. Applications.

D'après la méthode que je viens de décrire j'ai examiné les glucosides suivants: l'esculine, l'arbutine, la coniférine, l'indican, la sinigrine et quelques glucosides contenant des sénévols et qui n'ont pas encore été obtenus à l'état pur, tels que les glucosides des feuilles de Cochléaria officinalis, du cresson alénois, des graines de colza et de Barbarea praecox.

J'ai préparé moi-même les glucosides contenant des sénévols et l'indican; j'ai acheté les autres chez M. M. Schuchardt ou Merck et je les ai purifiés avant de les employer, si c'était nécessaire. J'ai pris soin d'employer des sucres très purs; ils devaient surtout ne pas contenir d'alcool, ce qui aurait pu arriver après les recristallisations. Le glucose était à l'état anhydre, avec un point de fusion à 146°; je le préparai d'après Soxhlet [1]); le mannose cristallisé était tiré de noix angleuses [2]).

Les monographies [3]) traitant les glucosides donnent très complètement la littérature; je me bornerai donc à citer ce qui est strictement nécessaire.

L'esculine est un glucoside qui se trouve e. a. dans l'écorce du marronnier d'Inde; l'émulsine la dédouble en produisant de l'esculétine et un hexose:

$$\underset{\text{esculine.}}{C_{15}H_{16}O_9} + H_2O = \underset{\text{esculétine.}}{C_9H_6O_4} + \underset{\text{hexose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Rochleder et Schwarz [4]) qui ont étudié ce sucre ont trouvé qu'il est fermentescible, qu'il réduit la liqueur de Fehling et qu'il fond à 100°; d'après ces auteurs sa saveur serait plus sucrée que celle du d-glucose. D'après Zwenger [5]) le sucre fond à 100° et a toutes les propriétés du glucose

---

[1]) Tollens. Handbuch der Rohlenhydrate I. p. 39.

[2]) Lobry de Bruyn. Voir ce Recueil XV. p. 221.

[3]) Jacobsen. Die Glycoside. van Rijn. Die Glycoside.

[4]) Lieb. Ann. 87, p. 186 et 88, p. 356.

[5]) Lieb. Ann. 90, p. 76.

ordinaire; cependant il ne mentionne pas celles qu'il a examinées. SCHUNCK et MARCHLEWSKI [1]) trouvèrent pour le point de fusion de l'osazone 205—206° et conclurent que le sucre était identique au d-glucose; cette observation ne donne pas de certitude complète; non seulement les osazones du d-mannose et du d-fructose sont identiques à celles du d-glucose, mais il se peut très bien qu'il y ait des hexoses inconnus jusqu'ici, dont l'osazone ait un point de fusion à peu près égal.

Aussi ne faut-il pas oublier que le point de fusion d'une osazone est très-variable avec la vitesse du chauffage [2]); SCHUNCK et MARCHLEWSKI [3]) ont d'ailleurs eux-mêmes fait la remarque, que le pt. d. fus. d'une osazone n'est pas suffisant pour déterminer un sucre.

Avant de m'occuper du sucre de l'esculine je devais trouver un moyen de dosei l'esculétine dans une solution contenant en même temps l'esculine; je ne pouvais me servir d'une différence de solubilité, puisque les deux substances se dissolvent facilement dans l'eau chaude, très peu dans l'eau froide et pas du tout dans l'éther. Leur action sur l'acétate de plomb permet cependant de les séparer l'esculine n'agit pas, l'esculétine au contraire produit un précipité jaune d'esculate de plomb, insoluble dans l'eau et l'alcool et ayant, après avoir été séché à 100°, la formule $C_9H_4O_4Pb$ [4]).

Je fis l'expérience avec l'esculine de la manière suivante: quatre flacons, qui contenaient chacun 0.188 gr. d'esculine, 20 c.c. d'eau et 10 c.c. d'une solution d'émulsine à 3 % — trois de ces flacons contenaient en outre 5.4 gr. de sucre — furent bien bouchés et agités pendant deux heures dans un bain-marie à 41°. Après ce temps j'introduisis de la vapeur

---

[1]) Lieb. Ann. 278, p. 349.

[2]) V. p. ex. VAN LOOKEREN CAMPAGNE. Landw. Versuchsstat XLV p. 197 et la note à p. 198.

[3]) V. la note Lieb. Ann. 278, p. 353.

[4]) WÜRTZ. Dict. d. Chim. I, p. 1260.

d'eau dans les flacons pour détruire immédiatement l'enzyme; ensuite le contenu fut rapidement refroidi pour ne pas laisser de temps à l'esculétine de cristalliser, et j'ajoutai à chaque flacon 10 c.c. d'une solution d'acétate de plomb d'environ 10 %. Le composé plombique de l'esculétine fut filtré sous pression ce qui prend beaucoup de temps à cause de la nature gélatineuse du précipité, et ensuite bien lavé à l'eau froide et chaude et à l'alcool; je pesai les filtres, tarés d'avance, après les avoir séchés à 100°.

La table suivante donne les résultats:

Table X.

Sucre ajouté.	m.gr. de composé plombique.	dédoublement en %.
Lévulose.	130.1	68.1
Saccharose.	131.1	68.6
Sans sucre.	132.7	69.5
Glucose.	103.1	54.0

Nous pouvons donc conclure que le sucre de l'esculine est du d-glucose.

L'arbutine se trouve dans les feuilles d'Arbutus uva ursi et a la formule $C_{12}H_{16}O_7$. Traitée par l'émulsine elle se dédouble en hydroquinone et en hexose:

$$\underset{\text{arbutine}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{hydroquinone}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{hexose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Schunck et Marchlowski [1]) ont étudié ce sucre; l hydrate fond à 84—85°, l'anhydride (obtenu par cristallisation dans l'alcool méthylique) à 146°, l'osazone à 205°; il était donc très probable que ce sucre soit du d-glucose; l'expérience suivante l'a affirmé.

Cinq flacons, contenant chacun 0.544 gr. d'arbutine, 20 c.c. d'eau et 10 c.c. d'une solution d'émulsine à 1 %, furent maintenus à 19°; quatre flacons contenaient en outre

[1]) Lieb. Ann. 278, p. 349.

3.6 gr. de sucre. Après 22 heures on détruisit l'enzyme par de la vapeur d'eau, on épuisa le contenu des flacons par de l'éther pour obtenir l'hydroquinone et l'on suivit la même méthode pour la peser qui avait été employée pour la saligénine. L'arbutine elle-même ne se dissout pas dans l'éther.

Voici le résultat:

Table XI.

Sucre ajouté.	m.gr. d'hydroquinone.	dédoublement en %.
Saccharose	18.5	8.4
Galactose.	18.6	8.5
Lévulose.	18.2	8.3
Sans sucre.	18.0	8.2
Glucose.	13.0	5.8

Le dédoublement étant très incomplet, je répétai l'expérience en employant plus d'enzyme et en chauffant plus fort. Aussi j'ajoutai plus de sucre pour faire mieux ressortir la différence entre le liquide qui contenait le glucose et les autres. Les flacons contenaient chacun 0.544 gr. d'arbutine, 5.4 gr. de sucre, 20 c.c. d'eau et 10 c.c. d'une solution d'émulsine à 2 %; on chauffa à 44° pendant 5 heures. L'hydroquinone fut dosée de la même manière que la première fois. J'obtins les chiffres suivants:

Table XII.

Sucre ajouté.	m.gr. d'hydroquinone	dédoublement en %.
Galactose.	51.5	23.3
Rhamninose.	52.1	23.7
Glucose.	34.4	15.6

On voit en sus que le rhamninose n'a pas d'influence sur le dédoublement d'un glucoside, dérivé du d-glucose.

Coniférine $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$. Ce glucoside qui se trouve dans le suc du cambium des conifères est également

hydrolysé par l'émulsine; il produit de l'alcool coniférylique et un hexose:

$$\underset{\text{coniférine.}}{C_{16}H_{22}O_8} + H_2O = \underset{\text{alcool coniférylique.}}{C_{10}H_{12}O_3} + \underset{\text{hexose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Quoique ce sucre soit nommé glucose dans les livres, on n'en connaît autre chose que son action sur la liqueur de Fehling [1]).

Pour examiner la coniférine j'ai pu employer la même méthode que pour l'arbutine, parce que l'alcool coniférylique est soluble dans l'éther et que la coniférine ne l'est pas.

Pour chaque flacon j'employai 0.756 gr. de coniférine, 5.4 gr. de sucre, 25 c.c. d'eau et 10 c.c. d'une solution d'émulsine à 1 %. Après avoir chauffé pendant six heures à 43°, je détruisis l'enzyme par la chaleur et j'extrayai l'alcool coniférylique au moyen d'éther; je ne pus le purifier, comme je l'avais fait pour la saligénine et l'hydroquinone, parce qu'en séchant il était devenu insoluble dans l'éther et était donc probablement changé en son isomère qui n'est pas soluble dans ce dissolvant; cela n'a guère d'influence sur le résultat, parce qu'il n'y a que des traces de glucoside et de sucre qui accompagnent l'alcool coniférylique à la première extraction.

Le sucre est du d-glucose, comme on le voit par les chiffres suivants:

Table XIII.

Sucre ajouté.	m.gr. d'alcool coniférylique.	dédoublement en %.
Galactose.	198	55.0
Lévulose.	201	55.8
Saccharose.	200	55.6
Sans sucre.	201	58.8
Glucose.	152	42.2

[1]) Tiemann et Haarmann, Ber. D. Chem. Ges. 1874, p. 608.

Indican. Jusqu'à ces dernières années on ne savait pas beaucoup sur la formation de l'indigo des plantes indigofères; en 1899 et 1900 des communications faites à l'Académie Royale des Sciences [1]) d'Amsterdam ont beaucoup éclairci cette matière. L'indigotine se forme de l'indoxyle qui se trouve dans certaines plantes (Indigofera leptostachya, Polygonum tinctorium, e. a.) sous la forme d'indican, dans d'autres plantes (Isatis tinctoria) sous la forme d'isatan. Cette dernière substance n'a pas encore été isolée, mais l'indican a été obtenu à l'état cristallisé et a été analysé. Un enzyme qui se trouve dans les plantes à indican dédouble ce glucoside en produisant de l'indoxyle et un hexose:

$$\underset{\text{indican.}}{C_{14}H_{17}NO_6} + H_2O = \underset{\text{indoxyle.}}{C_8H_7NO} + \underset{\text{hexose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

J'ai préparé l'indican comme l'ont indiqué Hoogewerff et ter Meulen [2]), mais j'ai modifié la purification afin d'éviter l'emploi d'alcool méthylique et d'éther; je décrirai donc brièvement la préparation; les feuilles de Polygonum tinctorium sont plongées dans de l'eau bouillante et épuisées systématiquement; le liquide filtré est additionné d'eau de baryte pour précipiter les impuretés. L'excès de baryte est éliminé par de l'acide carbonique et le liquide est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse; on ajoute quatre fois le volume d'alcool, on porte à l'ébullition et on filtre; après avoir chassé l'alcool par distillation on obtient un sirop brun foncé qui est dissous dans de l'eau. Dans cette solution l'acide sulfurique produit un précipité volumineux, qui ne contient pas d'indican; on peut donc purifier la

---

[1]) Beyerinck, Over indigovorming uit Weede, 12 Oct. 1899, p. 91.
Beyerinck, Over indigofermentatie, 11 April 1900, p. 572.
Hazewinkel, Het indican, 11 April 1900, p. 590.
Hoogewerff en ter Meulen, Bijdrage tot de kennis van het indican, 11 April 1900, p. 598.
Beyerinck, Verdere onderzoekingen over de indigovorming, 19 Juli 1900, p. 74.

[2]) Verslag Kon. Akad. 1900, p. 599, et ce Recueil XIX, p. 169.

solution en ajoutant de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus; puis on filtre, on enlève l'acide par du carbonate de baryum et l'on filtre de nouveau. Cette opération ne cause pas de perte d'indican, pourvu qu'on opère à froid. La solution qu'on obtient est pure à un tel point, qu'elle dépose presque tout l'indican dissous après avoir été refroidie à 0°. On recristallise dans l'eau chaude avec un peu de noir animal, et on obtient un produit blanc et pur. Le rendement est faible; environ 60 kilogrammes de feuilles donnèrent 17 grammes d'indican.

Voici encore quelques propriétés de l'indican: en le cristallisant dans de l'alcool absolu on obtient des cristaux anhydres, fondant à 180° en se décomposant. Le pouvoir rotatoire est plus faible en solution aqueuse qu'en solution alcoolique; j'obtins les chiffres suivants avec un appareil de LAURENT et un tube de 2 d.M.

Solution aqueuse, température 15°.

$c = 1.6910$ rotation $-2°14'$, donc $[\alpha]_D = -66.04°$
$c = 1.7475$ „ $-2°19'$ „ $-66.29°$
ou en moyenne $[\alpha]_D = -66.17°$.

Solution dans l'alcool absol, température 15°.

$c = 1.0994$ rotation $-1°40'$, donc $[\alpha]_D = -75.80°$
$c = 1.6595$ „ $-2°31'$ „ $-75.83°$
ou en moyenne $[\alpha]_D = -75.82°$.

Le sucre de l'indican [1]) a été l'objet d'une étude de M. VAN LOOKEREN CAMPAGNE [2]) qui employa le suc exprimé des feuilles d'Indigofera, l'indican pur n'étant pas encore connu. Il décomposa l'indican avec de l'acide sulfurique et débarrassa le liquide de l'indoxyle par l'oxydation à l'air. Dans la liqueur filtrée v. L. C. précipita le sucre avec de l'eau de baryte et de l'alcool et il obtint, en décomposant le précipité au moyen d'acide carbonique, un sirop jaune

---

[1]) Je ne parlerai pas de „l'indiglucine" de SCHUNCK et renvoie le lecteur à la publication de BEYERINCK, nommée en dernier lieu.

[2]) Landw. Versuchsstat. XLV p. 195.

Indican. Jusqu'à ces dernières années on ne savait pas beaucoup sur la formation de l'indigo des plantes indigofères; en 1899 et 1900 des communications faites à l'Académie Royale des Sciences [1]) d'Amsterdam ont beaucoup éclairci cette matière. L'indigotine se forme de l'indoxyle qui se trouve dans certaines plantes (Indigofera leptostachya, Polygonum tinctorium, e. a.) sous la forme d'indican, dans d'autres plantes (Isatis tinctoria) sous la forme d'isatan. Cette dernière substance n'a pas encore été isolée, mais l'indican a été obtenu à l'état cristallisé et a été analysé. Un enzyme qui se trouve dans les plantes à indican dédouble ce glucoside en produisant de l'indoxyle et un hexose:

$$\underset{\text{indican.}}{C_{14}H_{17}NO_6} + H_2O = \underset{\text{indoxyle.}}{C_8H_7NO} + \underset{\text{hexose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

J'ai préparé l'indican comme l'ont indiqué Hoogewerff et ter Meulen [2]), mais j'ai modifié la purification afin d'éviter l'emploi d'alcool méthylique et d'éther; je décrirai donc brièvement la préparation; les feuilles de Polygonum tinctorium sont plongées dans de l'eau bouillante et épuisées systématiquement; le liquide filtré est additionné d'eau de baryte pour précipiter les impuretés. L'excès de baryte est éliminé par de l'acide carbonique et le liquide est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse; on ajoute quatre fois le volume d'alcool, on porte à l'ébullition et on filtre; après avoir chassé l'alcool par distillation on obtient un sirop brun foncé qui est dissous dans de l'eau. Dans cette solution l'acide sulfurique produit un précipité volumineux, qui ne contient pas d'indican; on peut donc purifier la

---

[1]) Beyerinck, Over indigovorming uit Weede, 12 Oct. 1899, p. 91.
Beyerinck, Over indigofermentatie, 11 April 1900, p. 572.
Hazewinkel, Het indican, 11 April 1900, p. 590.
Hoogewerff en ter Meulen, Bijdrage tot de kennis van het indican, 11 April 1900, p. 598.
Beyerinck, Verdere onderzoekingen over de indigovorming, 19 Juli 1900, p. 74.

[2]) Verslag Kon. Akad. 1900, p. 599, et ce Recueil XIX, p. 169.

solution en ajoutant de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus; puis on filtre, on enlève l'acide par du carbonate de baryum et l'on filtre de nouveau. Cette opération ne cause pas de perte d'indican, pourvu qu'on opère à froid. La solution qu'on obtient est pure à un tel point, qu'elle dépose presque tout l'indican dissous après avoir été refroidie à 0°. On recristallise dans l'eau chaude avec un peu de noir animal, et on obtient un produit blanc et pur. Le rendement est faible; environ 60 kilogrammes de feuilles donnèrent 17 grammes d'indican.

Voici encore quelques propriétés de l'indican: en le cristallisant dans de l'alcool absolu on obtient des cristaux anhydres, fondant à 180° en se décomposant. Le pouvoir rotatoire est plus faible en solution aqueuse qu'en solution alcoolique; j'obtins les chiffres suivants avec un appareil de LAURENT et un tube de 2 d.M.

Solution aqueuse, température 15°.

$c = 1.6910$ rotation $-2°14'$, donc $[\alpha]_D = -66.04°$
$c = 1.7475$ „ $-2°19'$ „ $-66.29°$
ou en moyenne $[\alpha]_D = -66.17°$.

Solution dans l'alcool absol, température 15°.

$c = 1.0994$ rotation $-1°40'$, donc $[\alpha]_D = -75.80°$
$c = 1.6595$ „ $-2°31'$ „ $-75.83°$
ou en moyenne $[\alpha]_D = -75.82°$.

Le sucre de l'indican [1]) a été l'objet d'une étude de M. VAN LOOKEREN CAMPAGNE [2]) qui employa le suc exprimé des feuilles d'Indigofera, l'indican pur n'étant pas encore connu. Il décomposa l'indican avec de l'acide sulfurique et débarrassa le liquide de l'indoxyle par l'oxydation à l'air. Dans la liqueur filtrée v. L. C. précipita le sucre avec de l'eau de baryte et de l'alcool et il obtint, en décomposant le précipité au moyen d'acide carbonique, un sirop jaune

---

[1]) Je ne parlerai pas de „l'indiglucine" de SCHUNCK et renvoie le lecteur à la publication de BEYERINCK, nommée en dernier lieu.

[2]) Landw. Versuchsstat. XLV p. 195.

d'une saveur douce, mais qui ne déposa pas de cristaux et qui paraissait contenir 50 à 60 % de d-glucose.

Cependant on n'a pas la certitude que le sucre de l'indican soit du d-glucose; il se pourrait que le glucose trouvé soit formé par hydrolyse d'une autre substance renfermée dans le suc des feuilles, et que le véritable sucre de l'indican ait échappé à l'examen en ne formant pas de précipité avec la baryte. Un nouvel examen était donc nécessaire.

Beyerinck aussi a supposé que le sucre de l'indican serait du d-glucose, par l'influence qu'il a sur la décomposition de l'indican par des bactéries de la famille Aërobacter [1]). Dans des cultures ½ % de glucose empêchait la décomposition de l'indican, tandis que le saccharose, le maltose et le lactose, même en quantités plus grandes, n'avaient aucun effet. Le lévulose agissait faiblement, mais le mannose se comportait comme le glucose. Ici non plus on ne pouvait conclure avec certitude quant à la nature du sucre du glucoside.

Le sucre de l'indican est en effet du d-glucose; je l'ai constaté en faisant agir l'enzyme de l'indigo sur l'indican en présence de différents sucres, et j'ai aussi obtenu du d-glucose cristallisé en hydrolysant de l'indican pur. Ces recherches ont présenté quelques difficultés et je les décrirai donc avec plus de détails que les précédentes. En premier lieu il s'agissait de trouver une méthode pour mesurer le degré de dédoublement de l'indican; je conclus de mes expériences que le meilleur moyen est de doser l'indoxyle en le précipitant avec de l'isatine, et de peser l'indirubine comme le recommande Beyerinck [2]).

L'enzyme de l'indigo est insoluble dans l'eau et je l'ai donc employé à l'état d'une poudre très fine, préparée comme l'a indiqué Beyerinck [3]); je la séchai au vide et la

---

[1]) Versl. Kon. Akad. 1900, p. 585.
[2]) Versl. Kon. Akad. 1899, p. 95.
[3]) „ „ „ 1899, p. 94.

rendis bien homogène en la broyant dans un mortier. L'enzyme n'étant pas soluble, il fallait prendre soin de bien agiter les flacons pendant l'opération et en même temps d'exclure l'oxygène de l'air; c'est de la manière suivante qu'on peut remplir ces deux conditions. Dans des flacons d'une capacité un peu supérieure à 30 c.c. on introduit d'abord 30 c.c. d'eau et ensuite autant de petites baguettes de verre qu'il en faut pour faire monter le niveau jusqu'à la moitié du goulot; on peut ensuite fermer les flacons avec des bouchons de liège de telle manière, que de petites bulles d'air seulement y restent. En versant l'eau sans éloigner les baguettes on obtient des flacons d'une capacité exacte de 30 c.c.

Les baguettes de verre avaient encore un autre but: le liquide dans un flacon tout à fait rempli ne peut pas être agité, mais grâce à ces baguettes une simple rotation des flacons était suffisante pour bien agiter le contenu.

Voici les détails de la première expérience. Dans chacun des trois flacons employés j'introduisis 0.295 gr. d'indican (0.001 gr. mol.) et 200 m.gr. d'enzyme; au premier flacon j'ajoutai 3.6 gr. de glucose, au second autant de galactose; tous trois furent ensuite remplis d'eau distillée — bouillie d'avance pour chasser l'air, puis refroidie à 17° —, je les bouchai solidement et je les fis tourner pendant trois heures autour d'un axe horizontal dans un bain-marie à 17°. Après ce temps chaque flacon fut vidé dans un matras contenant une solution bouillante de 200 m.gr. d'isatine dans 50 c.c. d'eau, et le flacon fut bien lavé à l'eau bouillante. L'enzyme est détruite tout de suite et l'indoxyle se combine avec l'isatine en donnant de l'indirubine. Il est nécessaire d'ajouter quelques gouttes d'une solution de carbonate de sodium, ce qui pourrait cependant occasionner des erreurs, une solution alcaline de glucose dissolvant un peu d'indirubine; c'est pourquoi, après avoir ajouté le carbonate de sodium, j'acidulais avec de l'acide chlorhydrique étendu et j'enlevais l'excès d'acide avec du bicarbonate de sodium.

En filtrant j'obtins l'indirubine mélangée d'enzyme; cette dernière rend la filtration très lente. Elle dura plusieurs heures, même en filtrant à la trompe. Il était nécessaire de filtrer et laver à chaud pour empêcher l'excès d'isatine de se déposer; il suffit pour cela de diriger un courant de vapeur d'eau sur la surface du liquide.

Le filtre bien lavé et séché à 105° ne contient que de l'indirubine et de l'enzyme; par quelques déterminations en blanc je trouvai que 200 m.gr. d'enzyme perdent 14.6 m.gr. par l'extraction, ce dont je tins compte.

La première expérience donna les résultats suivants:

Table XIV.

Sucre ajouté.	m.gr. d'indirubine.	dédoublement en %.
Galactose.	180.4	68.4
Sans sucre.	179.9	68.2
Glucose.	166.6	63.0

La différence du dédoublement en présence et en l'absence du glucose n'étant pas très grande, je répétai l'expérience avec une plus forte dose de sucre. Chaque flacon contenait 0.295 gr. indican, 5 4 gr. de sucre et 200 m gr. d'enzyme; la température était de 17°, la durée de l'expérience cinq heures et demie. Cette fois la différence était plus marquée.

Table XV.

Sucre ajouté.	m.gr. d'indirubine.	dédoublement en %.
Galactose.	244.8	92.7
Saccharose.	246.3	93.4
Mannose.	245.7	93.0
Sans sucre.	244.7	92.8
Glucose.	228.6	86 4

Nous pouvons donc conclure que le sucre de l'indican est du d-glucose. En sus nous remarquons que le mannose n'a pas d'influence sur le dédoublement de l'indican; le phénomène observé par Beyerinck est donc de nature biologique

et n'est pas occasionné par une altération de l'équilibre chimique.

La préparation du sucre d'indican a occasionné quelques difficultés. J'ai d'abord essayé de dédoubler le glucoside par l'enzyme et d'oxyder l'indoxyle par de l'air; j'espérais obtenir ainsi une solution pure de sucre. Le dédoublement a lieu facilement, ce qui est visible à la couleur vert-foncé que prend la solution, mais on ne parvient pas à la décolorer en y faisant passer de l'air, et il ne se dépose que très peu d'indigotine. L'oxydation est considérablement accélérée quand on ajoute de l'alcali, mais on détruit l'enzyme en agissant ainsi et l'alcali peut nuire au sucre. Pour cette dernière raison on ne peut pas traiter le glucoside à l'acide dilué et oxyder avec de l'air après avoir ajouté de l'alcali. Il n'est non plus recommendable d'hydrolyser avec un acide et d'oxyder au moyen de chlorure ferrique en solution acide; ce procédé donne un sirop de sucre foncé dont la purification est difficile. La meilleure manière d'obtenir le sucre est de traiter l'indican avec de l'acide et d'enlever l'indoxyle en agitant avec de l'éther; on obtient ainsi un sucre à peu près incolore.

Une solution de 5.8 gr. d'indican dans environ 300 c.c. d'eau, additionnée de quelques c.c. d'acide sulfurique, fut chauffée à 100° pendant quelques heures; après refroidissement l'indoxyle formé fut enlevé par de l'éther, et on répéta ces opérations échauffement, extraction jusqu'à ce que l'éther restât incolore. Alors l'acide fut neutralisé par de la craie, on passa au charbon et l'on concentra jusqu'à une consistance sirupeuse; le sirop se prit en masse après quelques jours. Une recristallisation dans de l'alcool méthylique fournit un produit absolument blanc; j'obtins environ 3 gr. de sucre, dont j'ai déterminé quelques propriétés physiques et chimiques. Le point de fusion est de 86°, et de 146° quand le sucre a été recristallisé dans l'alcool

Il est dextrogyre; 0.4339 gr. de sucre anhydre, dissous dans 20 c.c. d'eau, dévient le plan de rotation dans un

tube de 2 d.M. immédiatement après la dissolution de $+ 4°6'$ et de $+ 2°15'$ après que l'on a ajouté une trace d'alcali; son pouvoir rotatoire est donc d'abord $[\alpha]_D = + 94.5°$ et après avoir fait cesser la birotation $[\alpha]_D = + 51.9°$.

J'ai aussi déterminé le rendement en osazone qui, selon MAQUENNE [1]), peut servir à reconnaître un sucre. D'après cet auteur, une solution d'un gramme de glucose dans 100 c c. d'eau donne, quand on l'additionne de 2 gr. de phénylhydrazine et d'autant d'acide acétique cristallisable, et en la maintenant pendant une heure dans un bain d'eau bouillante, un précipité d'osazone qui pèse, après refroidissement, filtration et lavage avec 100 c.c. d'eau, 320 m.gr.; dans les mêmes conditions le lévulose donne 700 m.gr., le galactose 230 m.gr., le lactose 110 m.gr. d'osazone.

En même temps que pour le sucre d'indican, j'ai déterminé le rendement en osazone pour le d-glucose pur et pour le sucre que j'avais préparé de la sinigrine. 15 c.c. de la solution qui avait été polarisée et qui renfermait 0.3254 gr. de sucre furent chauffés pendant une heure dans un bain d'eau bouillante, en présence de 15 c.c. d'eau, de 1 c.c. d'acide acétique glacial et de 1 c.c. de phénylhydrazine; je traitai de la même manière 0.3254 gr. de d glucose pur et autant de sucre de sinigrine, chacun dissous dans 30 c.c. d'eau. Après refroidissement, filtration, lavage du précipité avec 50 c.c. d'eau et séchage à 105° j'obtins du sucre d'indican 226 m.gr., du glucose pur 230 m.gr. et du sucre de sinigrine 227 m.gr. d'osazone. Ces chiffres concordent suffisamment, mais diffèrent du chiffre donné par MAQUENNE; selon ce savant les 0.3254 gr. de glucose auraient dû produire $0.3254 \times 320 = 104$ m.gr. d'osazone. Il est vrai que j'avais employé un peu plus d'acide acétique et de phénylhydrazine que MAQUENNE ne l'indique, mais cela ne suffit pas pour expliquer la différence; j'incline plutôt à croire que MAQUENNE a filtré avant que toute l'osazone ne se soit

---

[1]) Les sucres et principaux dérivés, p. 266.

déposée. L'osazone cristallise lentement; celle du sucre de sinigrine, que j'avais filtrée le premier et qui avait donc eu le moins de temps pour se déposer, pesait 212 m.gr.; après quelque temps l'eau-mère donna encore 15 m.gr. Il est donc nécessaire, quand on veut comparer le rendement en osazone de quelques sucres, de chauffer non seulement pendant un même temps mais aussi de faire refroidir pendant un temps égal. Les trois osazones furent cristallisées dans de l'alcool; leur point de fusion était égal; en chauffant rapidement à 201° (corr. 205°). Le sucre d'indican fermente facilement et réduit la liqueur de FÉHLING; son identité est donc suffisamment établie.

La sinigrine ou le myronate de potassium produit sous l'action de la myrosine: du sénévol d'allyle, du bisulfate de potassium et du sucre, selon l'équation

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = C_3H_5NCS + KHSO_4 + C_6H_{12}O_6.$$

Le sucre a été préparé par WILL et KÖRNER [2]) en traitant le glucoside avec du nitrate d'argent:

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + 2\,AgNO_3 + H_2O = C_4H_5NAg_2S_2O_4 + C_6H_{12}O_6 + KNO_3 + HNO_3.$$

Le sel d'argent est insoluble; la liqueur filtrée et purifiée donne un sucre qu'on a supposé être du glucose, parce qu'il a la même formule et le même point de fusion que celui-ci, qu'il réduit la liqueur de FÉHLING et qu'il est dextrogyre. GADAMER [2]) a confirmé cette supposition en trouvant que le pouvoir rotatoire est égal à celui du glucose.

Le sucre que l'on obtient de la sinigrine par l'action de la myrosine est également du d-glucose; je l'ai observé en préparant le sucre de cette manière et en étudiant l'action du glucose sur le dédoublement.

Pour déterminer le degré de l'hydrolyse j'ai distillé le sénévol avec de la vapeur, je l'ai oxydé par du perman-

---

[1]) Lieb. Ann. **125**, p. 275.

[2]) Arch. f. Pharm. **235**, p. 44.

ganate de potasse et j'ai dosé le soufre sous forme de sulfate de baryum. J'ai essayé d'abord de titrer par de l'alcali le bisulfate de potassium qui prend naissance pendant l'hydrolyse, mais je n'ai pas réussi à bien observer le virement, même en employant de l'acide carminique et de l'alcool comme le recommande TAMMAN [1]).

La myrosine fut préparée en traitant des graines de moutarde blanche, broyées et dégraissées, avec de l'eau, et en ajoutant de l'alcool à la liqueur filtrée; pour la purifier elle fut reprise dans de l'eau et précipitée une seconde fois par de l'alcool; finalement elle fut séchée au vide et finement pulvérisée. Ainsi on obtient un produit très actif, mais qui n'est pas entièrement soluble dans l'eau.

J'opérai de la manière suivante: trois flacons contenant chacun 415 m.gr. de sinigrine (0.001 gr. mol.), 4.5 gr. de sucre et 15 c.c. d'eau, et un flacon en contenant autant à l'exception du sucre furent mis dans un bain-marie jusqu'à ce que le tout fût dissous, ensuite refroidis et placés dans un thermostat à 15°; on ajouta à chaque flacon 5 c.c. d'une solution filtrée de myrosine à 2 %. Après quatre heures et demie le sénévol fut chassé par de la vapeur d'eau, et on opéra de la manière indiquée par SJOLLEMA [2]) pour déterminer le sénévol dans les tourteaux de bétail. Le sénévol fut recueilli dans un mélange de 50 c.c. de solution saturée de permanganate de potassium et de 10 c.c. de soude caustique à 12 %. Afin que l'oxydation fût complète on chauffa encore pendant une heure au bain-marie; l'excès de permanganate fut ensuite décomposé par quelques centimètres cubes d'alcool, on refroidit et on ajouta de l'eau à faire 300 c.c. Dans 250 c.c. de la liqueur filtrée on dosa le soufre; en multipliant par 1.2 on obtient la quantité de sulfate de baryum correspondant à la quantité totale de sénévol. Une correction, de 4.3 m.gr. de sulfate de baryum

---

[1]) Zeitschr. Physiol. Chem. 1892 p. 300.

[2]) Landw Versuchstat. 54, p. 316.

était nécessaire pour le soufre contenu dans la soude et le permanganate.

Les chiffres suivants montrent que le sucre est du d-glucose.

Table XVI.

Sucre ajouté.	m.gr. de $BaSO_4$.	dédoublement en %.
Lévulose.	14.2	6.1
Saccharose.	14.1	6.1
Sans sucre.	14.6	6.3
Glucose.	11.4	4.9

Ainsi que je l'ai mentionné plus haut, j'ai préparé le sucre à l'état cristallisé. Six grammes de sinigrine furent dissous dans environ 200 c.c. d'eau, à laquelle on ajouta de la myrosine et un peu de craie pour neutraliser l'acide qui se forme pendant l'hydrolyse. Le carbonate de baryum ne peut pas être employé car, ainsi que le remarque Gadamer [1]), il produit du carbonate de potassium qui nuirait à l'enzyme.

De temps en temps le sénévol était chassé par un courant de vapeur, après quoi on ajoutait de nouveau de la myrosine. Après quelques jours l'enzyme fut précipitée par un demi-litre d'alcool; on concentra la liqueur filtrée jusqu'à consistance sirupeuse, et on reprit dans de l'eau, on décolora par le noir animal, puis on évapora de nouveau; au bout de deux jours le sirop commença à cristalliser, et finalement se prit en masse. Le point de fusion ne put être observé nettement, mais il se trouvait entre 85—90°; le sucre était assez incolore pour être examiné au polarimètre. Je n'obtins qu'un gramme de sucre au lieu de 2.6 gr. qu'exige la théorie; la perte s'explique par la préparation qui exige de nombreuses filtrations; la myrosine précipitée ne se laisse qu'incomplètement laver sur le filtre.

0.514 Grammes dissous dans 20 c.c. d'eau donnent une

[1]) Arch. f. Pharm. 235, p. 59.

déviation de $+ 3°11'$ dans un tube de 2 d.M., d'où suit: $[\alpha]_D = + 63.5°$. Après avoir chauffé et refroidi, la déviation était devenue $+ 2°22'$, donc $[\alpha]_D = + 47.2°$. Après une recristallisation dans de l'alcool méthylique le sucre était tout à fait blanc et avait un pt. d-fus. de 146°; 0.5319 gr. dissous dans 20 c c. d'eau donnèrent une déviation de $+ 4°49'$, et, après avoir été chauffés, de $+ 2°49'$ d'où résulte pour $[\alpha]_D + 90.55°$ et $+ 52.95°$. Il y avait donc birotation et les chiffres les moins élevés concordent suffisamment avec les chiffres du glucose hydraté et du glucose anhydre.

Le sucre fermente facilement et réduit la liqueur de Fehling. Il a déjà été mentionné plus haut, que l'osazone du sucre de la sinigrine correspond, quant au rendement et au point de fusion, à la d-glucosazone.

Quelques glucosides non-isolés, contenant des sénévols. Les seuls glucosides qui aient été obtenus à l'état pur et cristallisé sont la sinigrine de la moutarde noire et la sinalbine de la moutarde blanche; mais il y a d'autres membres de cette famille que l'on connaît, quoiqu'à l'état impur [1]).

Ainsi le cresson alénois et le cresson d'Inde renferment un glucoside qui produit du sénévol de benzyle; un glucoside des graines de colza donne du sénévol de crotonyle; un autre, qui se trouve dans les feuilles du Cochlearia officinalis, produit du sénévol d'isobutyle, tandis que les graines du cresson de fontaine et du Barbarea praecox contiennent un glucoside qui donne du sénévol de phényléthyle. Plusieurs plantes renferment dans leurs feuilles, leurs racines et leurs graines des glucosides de sénévols inconnus encore.

---

[1]) Voir Gadamer. Die Kressenöle etc. Arch. f. Pharm. 237, p. 507. ter Meulen. Sur quelques glucosides contenant des sénévols. Ce Recueil XIX, p. 37.

J'ai opéré de la même manière qu'avec la sinigrine pour déterminer les sucres des glucosides du cresson alénois, du Cochléaria, du Barbarea praecox et du colza. Ces glucosides étaient obtenus à l'état impur de la manière suivante: les graines broyées et dégraissées, ou bien les feuilles séchées sont bouillies avec de l'alcool à 60 %, en ajoutant un peu de craie pour éviter une réaction acide; après filtration l'alcool est en majeure partie chassé par distillation et le résidu est concentré jusqu'à consistance sirupeuse. De ce sirop le glucoside est repris par de l'eau bouillante; on passe par un filtre et l'on ajoute de l'acétate de plomb, qui produit un précipité volumineux. La liqueur filtrée est traitée à l'hydrogène sulfuré pour écarter le plomb, et l'on filtre de nouveau. L'excès d'hydrogène sulfuré est chassé en portant à l'ébullition, puis on neutralise avec de la soude et l'on évapore; de cette façon on obtient un sirop qui contient le glucoside. On peut le purifier encore en le reprenant par de l'alcool bouillant, qui laisse un résidu résineux; on peut ensuite évaporer cette solution et traiter le résidu avec de l'eau bouillante, qui laisse également des impuretés non-dissoutes; mais malgré ces opérations on ne réussit pas à obtenir les glucosides susnommés à l'état pur et cristallisé.

Gluconasturtiine. C'est ainsi que Gadamer a nommé le glucoside du cresson de fontaine, Nasturtium officinale, qui, en présence de myrosine donne du sénévol de phényl-éthyle. Je l'ai préparé, comme je viens de le dire, des graines du Barbarea praecox.

Quatre flacons qui contenaient chacun 2.5 c.c. d'une solution du glucoside, 17.5 c.c. d'eau et 5 c.c. d'une solution de myrosine à 2 % — trois de ces flacons renfermaient en outre 5 gr. de sucre — furent maintenus pendant six heures à 15°. Après ce temps le sénévol fut chassé par de la vapeur d'eau et dosé comme je l'ai indiqué pour le sénévol de la sinigrine.

Les chiffres montrent que le sucre est du d-glucose:

Table XVII.

Sucre ajouté.	m.gr. de $BaSO_4$.
Galactose.	26.0
Saccharose.	27.2
Sans sucre.	26.6
Glucose.	16.5

En hydrolysant complètement le glucoside dans 2.5 c c. de la solution, j'aurais pu savoir combien de glucoside il y avait dans ce volume, et j'aurais donc pu calculer le dédoublement en %. Mais cela eût été inutile, parce que la même proportion existe entre les chiffres qui indiquent les m.gr. de sulfate de baryum qu'entre les chiffres indiquant le dédoublement en %; c'est pourquoi je me suis contenté de donner les chiffres du sulfate de baryum.

La glucotropéoline tient son nom du Tropeolum majus, le cresson d'Inde. Je l'ai préparée des graines du cresson alénois. En se dédoublant ce glucoside produit du sénévol de benzyle.

J'ai maintenu à 14°5 durant six heures quatre flacons qui contenaient chacun 2.5 c.c. de solution de glucoside, 17.5 c.c. d'eau et 5 c.c. d'une solution de myrosine à 2%; à trois de ces flacons j'avais ajouté 5 grammes de sucre.

Voici les chiffres obtenus:

Table XVIII.

Sucre ajouté.	m.gr. de $BaSO_4$.
Lévulose.	16.2
Galactose.	16.0
Sans sucre.	16.1
Glucose.	12.2

d'où résulte que le sucre de la glucotropéoline est du d-glucose.

Glucocochléarine. Les feuilles du Cochléaria renferment un glucoside qui donne du sénévol d'isobutyle, et

que je nommerai glucocochlearine, par analogie avec les deux précédents. Son sucre est le d-glucose comme le prouve l'expérience suivante.

Quatre flacons contenant chacun 7.5 c.c. d'une solution du glucoside, 12.5 c.c. d'eau, 5 c.c. d'une solution de myrosine à 2 % et 5 gr. de sucre (à l'exception d'un des flacons), furent placés dans un bain d'eau de 14°5 pendant dix heures. On obtint les chiffres suivants:

Table XIX.

Sucre ajouté.	m.gr. de $BaSO_4$.
Lévulose.	18.0
Galactose.	17.6
Sans sucre.	18.5
Glucose.	11.9

Gluconapine. Les graines de colza, Brassica Napus, ne contiennent pas de sinigrine, comme le pensait RITTHAUSEN [1]), mais un autre glucoside qui, en présence de myrosine, donne du sénévol de crotonyle [2]); je le nommerai gluconapine.

Dans la première expérience j'opérai avec quatre flacons; j'introduisis dans chacun 3 c.c. d'une solution du glucoside, 17 c.c. d'eau, 3 gr. de sucre (excepté dans l'un des flacons), et 5 c.c. d'une solution de myrosine à 2 %. Après les avoir maintenus pendant six heures à 16° j'obtins les chiffres suivants:

Table XX.

Sucre ajouté.	m.gr. de $BaSO_4$.
Galactose.	72.1
Mannose.	72.6
Sans sucre.	72.9
Glucose.	67.4

[1]) Journ. pr. Chem. (2) **24**, p. 273.

[2]) SJOLLEMA, v. ce Recueil XX p. 237.

La différence n'étant pas très prononcée, je répétai l'expérience en employant pour chaque flacon plus de sucre et moins de glucoside: 1.25 c.c. de solution de gluconapine, 18.75 c.c. d'eau, 5 gr. de sucre et 5 c.c. de solution de myrosine. Je maintins les flacons à 16° pendant cinq heures.

Voici le résultat:

Table XXI.

Sucre ajouté.	m.gr. de $BaSO_4$.
Galactose.	29.1
Saccharose.	29.7
Lévulose.	29.1
Glucose.	25.5

III. Discussion des résultats.

Les expériences décrites ci-dessus nous ont montré que la méthode, basée sur le ralentissement de la vitesse des dédoublements enzymatiques, peut rendre de bons services pour la détermination des sucres de glucosides. En premier lieu l'exactitude de la méthode a été démontrée en constatant le fait que le dédoublement enzymatique d'un glucoside n'est influencé que par la présence de son propre sucre, et ensuite la méthode a été appliquée à quelques glucosides dont on ne connaissait pas, ou insuffisamment, le sucre.

Cette méthode présente les avantages suivants: elle est très simple et donne rapidement un résultat, mais surtout elle n'exige pas beaucoup de substance et peut s'appliquer à des substances impures; ainsi l'examen des glucosides impurs, contenant des sénévols, ne présentait aucune difficulté, tandis qu'on en aurait rencontré — et peut être même d'insurmontables — si l'on avait tâché d'isoler leurs sucres à l'état pur.

En général la méthode est applicable à tous les glucosides, excepté dans le cas où un glucoside ne serait pas soluble

dans l'eau [1]), ou qu'il n'y aurait pas d'enzyme qui le dédouble. Peut être qu'alors on pourrait recourir à l'emploi d'un acide dilué, à moins qu'il laisse intact le produit de l'hydrolyse (p. e. qu'il ne le résinifie pas, ce qui est souvent le cas).

Si un glucoside que l'on examine contient un sucre nouveau, notre méthode ne donne pas de résultat positif; si, par exemple on avait fait l'expérience avec la xanthorhamnine (voyez la table II) avant la découverte de la rhamninose, donc seulement avec les flacons 1—9, on n'aurait pas trouvé le sucre du glucoside; mais ce résultat négatif nous aurait appris que le sucre de la xanthorhamnine n'est certainement pas le rhamnose, ainsi qu'on le supposait avant les recherches de TANRET, et l'expérience aurait eu pour effet de montrer la nécessité de reprendre la détermination du sucre.

Finalement il ne faut pas oublier que, quand un glucoside produit sous l'action d'une enzyme plus d'une molécule de sucre, nous n'avons pas de certitude quant à la nature du sucre. C'est le cas de l'amygdaline; l'émulsine la dédouble en produisant du d-glucose et c'est aussi le sucre que nous trouvons selon notre méthode; pourtant il est possible que le vrai sucre de l'amygdaline soit un biose, capable d'être dédoublé en d-glucose par l'émulsine.

---

[1]) L'expérience avec l'esculine prouve, que la solubilité peut être très petite sans empêcher la méthode d'être applicable.

Lab. d. Ch. d. l'Ecole Polytechnique de Delft.

L'action de l'acide azotique réel sur la benzènesulfométhylamide,

PAR M. H. J. BACKER.

Dans sa publication [1]), sur quelques dérivés de la sulfophénylamide et leur action sur l'acide azotique fumant, M. VAN ROMBURGH décrit e. a. l'effet que l'acide azotique fumant (P. S. 1,48) produit sur la benzènesulfométhylamide et le composé éthylique correspondant.

Il a trouvé que l'atome d'hydrogène qui est attaché à l'azote est remplacé par le groupe nitro, de même que, partant de la diméthyloxamide, M. FRANCHIMONT [2]) a obtenu la dinitrodiméthyloxamide symétrique.

A la fin de son article il exprime son étonnement que le noyau benzénique ne soit pas attaqué par l'acide azotique.

En effet on s'attendrait bien plutôt à ce que le groupe nitro entrât dans le noyau que dans la chaîne latérale.

Avec l'intention de préparer la nitramide de M. VAN ROMBURGH, j'ai dissous la benzènesulfométhylamide dans l'acide azotique réel, mais, au lieu d'avoir comme produit nitré la benzènesulfométhylnitramide qui fond à 43°—44°, j'ai obtenu une substance fondant à 96°.

Un examen détaillé a démontré, que cette dernière substance logeait dans le noyau un second groupe nitro, et cela à la place méta, par rapport au groupe sulfo.

Voici donc un nouvel exemple de l'action plus énergique

---

[1]) Ce Recueil III (1884) p. 7.

[2]) Ce Recueil II (1883) p. 96.

de l'acide azotique réel [1]), car tandis que, dans ces circonstances, la benzènesulfométhylnitramide n'est plus attaquée par l'acide azotique fumant, l'acide réel la transforme tout à fait en composé nitré de 96°.

Partie expérimentale [2]).

Après avoir agité, pendant quelque temps, le chlorure de l'acide benzènesulfonique avec une quantité équimoléculaire de chlorhydrate de méthylamine et une lessive de soude en excès, j'ai filtré le liquide, pour me débarrasser d'une petite quantité de substance non dissoute.

J'ai ensuite acidulé le filtrat par l'acide chlorhydrique, de sorte que la benzènesulfométhylamide $C_6H_5—SO_2—Az\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}$ s'est déposée en huile.

Cette huile ayant été dissoute dans l'éther, je l'ai séparée de la couche d'eau, puis desséchée au moyen de chlorure de calcium fondu, et distillée in vacuo.

Elle a bouilli à 208½° (corr.) sous une pression de 21 mm. Une autre fois, quand le manomètre indiquait 17 mm., le point d'ébullition était 202½° (corr.).

Le distillat formait un sirop épais, incolore et clair, ayant une faible odeur et un goût amer.

Une petite quantité du liquide, introduite dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, s'est figée, et a fait aussi cristalliser le reste.

Ce sont des cristaux hygroscopiques, très bien développés, qui se fondent à 31—31½° [3]).

J'ai fait le dosage du carbone et de l'hydrogène selon la „méthode rapide" — Schnellmethode — de M. Dennstedt [4]).

---

[1]) Cela s'accorde donc avec l'opinion de M. Nernst — Theoretische Chemie 3me éd. p. 502 — que la faculté nitrante serait attribuable aux molécules non-dissociées.

[2]) Les points de fusion ont été contrôlés avec des thermomètres raccourcis selon Anschütz.

[3]) Franchimont, Ce Rec. XVI (1897) p. 138.

[4]) Chem. Ztg. 29 (1905) p. 52.

On place la nacelle contenant la substance dans un petit tube, fermé à l'extrémité d'où vient le courant très rapide d'oxygène.

Ce petit tube — dont on remplit la partie restée vide, de petits morceaux de quartz — est poussé dans le tube d'analyse contre le quartz platiné chauffé.

A l'ouverture du tube se montre une légère flamme qu'on tient à la force requise, en réglant le courant d'oxygène et la vaporisation de la substance.

Comme cependant les deux nacelles ordinaires, contenant le quartz recouvert de PbO_2, ne fonctionnaient pas suffisamment, il était nécessaire de placer entre elles un petit tube de dix c.m. de longueur, rempli du même contenu, qui entrait tout juste dans le tube d'analyse.

Le dosage du soufre eut lieu selon la méthode de Carius.

Le résultat de l'analyse était:

I. 197.6 m.gr. de substance donna 356.6 m.gr. de CO_2 et 96.4 m.gr. de H_2O.
II. 198 „ „ 358.1 „ „ CO_2 „ 92.6 „ „ H_2O.
III. 162.4 „ „ 222.3 „ „ $BaSO_4$.

Donc trouvé: C 49.22, 49.32; H 5.46, 5.23; S 18.80.

Calculé pour $C_6H_5—SO_2—Az\frac{H}{CH_3}$: C 49.09 %; H 5.30 %; S 18.73 %.

Pour nitrer l'amide, je l'ai dissoute dans six fois son poids d'acide azotique réel, en refroidissant un peu avec de l'eau froide.

Quand je l'ai versé dans l'eau, une substance solide s'est séparée. Après quelques heures je l'ai filtrée à la trompe, lavée et desséchée.

Elle s'est fondue à $94\frac{1}{2}$—$95\frac{1}{2}$°. Recristallisée dans l'alcool elle s'est déposée abondamment en petites aiguilles ayant le point de fusion constant de 96°.

En répétant la nitration avec l'acide azotique fumant, j'ai obtenu aussi la benzènesulfométhylnitramide

$C_6H_5—SO_2—Az<^{AzO_2}_{CH_3}$, décrite par M. van Romburgh.

L'analyse a démontré que le produit formé avec l'acide réel a deux groupes nitro. J'ai dosé, aussi dans cette substance, le carbone et l'hydrogène à l'aide de la „méthode rapide" de M. Dennstedt.

I. 180.2 m.gr. de substance donna 212 m.gr. CO_2 et 47.6 m.gr. H_2O.
II. 168.7 m.gr. donna 23.4 c.c. d'azote, sous une pression de 759,2 m.m. à 13.5° C.

Donc trouvé: C 32.09; H 2.95; Az 16.35.

Calculé pour $C_6H_4<^{AzO_2}_{SO_2}-Az<^{AzO_2}_{CH_3}$: C 32.16; H 2.70; Az 16.13.

A cause de la faible volatilité, je n'ai pas fermé par derrière le tube destiné à contenir la nacelle, mais, suivant l'indication de M. Dennstedt, je l'ai muni d'un fin tube capillaire.

Pour empêcher une explosion, il m'a fallu mêler une bonne dose de sable sec à la substance. Quand on a soin de bien chauffer la nacelle à la fin de l'analyse, il ne reste pas de carbone non brûlé au fond.

Pour éclaircir la place des groupes nitro dans la molécule, j'ai hydrolysé la substance avec une solution de potasse caustique de 10 %. Pendant la réfrigération, il s'est déposé des aiguilles que j'ai filtrées à la trompe, lavées à l'eau et bien séchées.

Chauffée sur une spatule de platine, cette dernière substance s'est fondue, s'est carbonisée sous explosion, et enfin elle a laissé un résidu blanc.

Avec le chlorure de baryum, ainsi que par voie microchimique, ce résidu s'est trouvé être du sulfate potassique.

Si l'on admet que l'un des groupes nitro s'est trouvé dans le noyau, les cristaux déposés par la potasse caustique étaient probablement le sel potassique de l'acide nitrobenzènesulfonique $C_6H_4<^{AzO_2}_{SO_3K}$.

Pour faire le dosage du potassium j'ai évaporé ce sel dans un creuset de platine avec de l'acide sulfurique.

93.9 m.gr. donna 33.2 m gr. K_2SO_4.

Donc trouvé: K 15.9 %.

Calculé pour $C_6H_4 > {AzO_2 \atop SO_3K}$: K 16.2 %.

Afin de trouver la place du groupe nitro dans le noyau, j'ai transformé le sel sulfonique via le chlorure en amide. La substance obtenue, encore un peu colorée, après avoir été recristallisée dans l'alcool, s'est fondue à 160½—161°. M. LIMPRICHT [1]) qui a étudié les acides nitrobenzènesulfoniques avec leurs chlorures et amides, donne comme point de fusion des amides,

Ortho 186°. Méta 160°. Para 131°.

On trouve parfaitement les mêmes températures chez M.M. SHOBER et KIEFER [2]), tandis que M. EKBOM [3]) donne comme résultat de son examen scrupuleux:

Ortho 190°—191°. Méta 163°—164°. Para 177°—178°.

En tout cas, cela rend vraisemblable que dans le sel obtenu le groupe nitro occupe la place méta.

Pour confirmer cette supposition, j'ai tâché de décomposer la nitramide avec de l'ammoniaque.

En cas de réussite, on devait, comme pour la dinitrodiméthyloxamide [4]), directement obtenir l'amide désirée selon l'équation suivante

$$C_6H_4 < {AzO_2 \atop SO_2} - Az < {AzO_2 \atop CH_3} + AzH_3 = C_6H_4 < {AzO_2 \atop SO_2} - AzH_2 + HAz < {AzO_2 \atop CH_3}.$$

et on évitait de cette manière le détour par le chlorure.

Pour essayer, j'ai mis dans deux tubes de verre 3 gr. de nitramide avec 11 c.c. d'ammoniaque aqueuse; et avant de fermer les tubes, j'ai saturé le liquide d'ammoniaque à une température de 0°.

Après avoir été chauffés à 120° pendant une journée, les tubes contenaient un liquide clair et peu coloré, dans

---

[1]) Liebig's Ann. 177 (1875) p. 60.

[2]) Am. Chem. Journal 17 (1895) p. 455.

[3]) Ber. 35 p. 651.

[4]) FRANCHIMONT et KLOBBIE. Ce Rec. VIII (1889) p. 295.

lequel, au moment où je les ai ouverts, il s'est déposé des aiguilles blanches. Filtration faite, j'ai recristallisé la substance d'abord dans l'eau et ensuite dans l'alcool.

Le point de fusion était 163½—164°, ce qui s'accorde donc avec la donnée de M. Ekbom pour le composé méta (163—164°).

Si la conception sur la formule de la nitramide acceptée jusqu'ici, est juste, le filtrat, à la décomposition par la potasse caustique ainsi que par l'ammoniaque, doit contenir, comme second produit de décomposition, la méthylnitramine, sous la forme de son sel de potassium ou d'ammonium.

Pour l'en retirer j'ai, dans les deux cas, d'abord concentré le liquide au bain-marie. Ensuite j'ai — selon la méthode suivie par M. Franchimont [1]) — neutralisé le liquide avec de l'acide sulfurique faible, jusqu'à ce que le papier de congo fût à peine coloré en bleu.

Puis je l'ai épuisé par l'éther à plusieurs reprises, et concentré dans le vide la solution éthérique, séchée d'abord par le chlorure de calcium.

Grâce à la température peu élevée, à laquelle l'éther s'en est ainsi distillé, j'ai réussi à retenir un résidu cristallisé. Celui-ci s'est fondu, après avoir stationné deux jours dans l'exsiccateur, à 37—37½°.

Le point de fusion de la méthylnitramine est 38° [2]).

En ajoutant du nitrate argentique à la solution aqueuse, et en neutralisant avec de l'ammoniaque, j'ai préparé le sel argentique de la méthylnitramine [3]).

Après recristallisation dans l'eau, j'y ai dosé l'argent, en l'évaporant d'abord avec l'acide azotique et chlorhydrique.

56.4 m.gr. de sel donna 44.1 m.gr. AgCl.

Donc Trouvé: Ag. 58.86 %.

Calculé pour $CH_3—AzAzO_2Ag$: Ag. 58.97 %.

---

[1]) Ce Rec. XIII (1894) p. 312.

[2]) Franchimont et Klobbie. Ce Rec. VII. (1888) p. 354.

[3]) Franchimont. Ce Rec. XIII (1894) p. 321.

L'identité de la méthylnitramine se trouve donc ainsi démontrée, et encore confirmée par l'explosivité des sels, et la réaction en rouge que la solution acétique donne avec l'α-naphtylamine et un copeau de zinc.

3 gr. de nitramide, décomposée par l'ammoniaque, ont donné 0.7 gr. de méthylnitramine — la théorie exige 0.9 gr. tandis que la benzènesulfamide, après recristallisation dans l'alcool, pesait 1.7 gr. — théoriquement se forme 2.3 gr.

Comme deuxième preuve de la constitution de la nitramide, j'ai essayé de la préparer, en nitrant la métanitrobenzènesulfométhylamide $C_6H_4 < \frac{AzO_2}{SO_2} - Az \frac{H}{CH_3}$.

Pour y arriver j'ai sulfoné du nitrobenzène, car, selon LIMPRICHT, on obtient de cette façon moins des composés ortho et para, que si l'on nitre l'acide benzènesulfonique.

Après que le liquide sulfurique eût été versé dans une solution concentrée de chlorure de sodium, le sel sodique s'est précipité.

Je l'ai alors lavé, bien séché, et traité avec du pentachlorure de phosphore. Le chlorure de l'acide méta-nitrobenzènesulfonique, recristallisé plusieurs fois dans l'éther sec, s'est fondu à 62°. LIMPRICHT donne 60½°.

J'ai agité ce chlorure avec une solution de chlorhydrate de méthylamine à l'eau, et une lessive de potasse.

Dans le filtrat, l'acide chlorhydrique a précipité la métanitrobenzènesulfométhylamide. Le point de fusion était 121°, et après recristallisation dans l'alcool, 122°.

CHATTAWAY [1]) qui a préparé cette amide pour en faire le dérivé chloré, donne 125°.

Enfin l'amide a été introduite dans la quantité sextuple d'acide azotique réel. Le liquide ne s'est presque pas chauffé, et il ne n'est pas dégagé de vapeur rouges.

Je l'ai versé dans une bonne quantité d'eau froide, et

---

[1]) Journal Chem. Soc. 87 (1905) p. 159.

après une nuit, j'ai filtré la substance blanche qui s'était formée.

Celle-ci, recristallisée dans l'alcool, s'est présentée sous la forme des mêmes petites aiguilles que le produit nitré de la benzènesulfométhylamide.

Les substances, obtenues par les deux voies se sont fondues exactement à la même température, ainsi que leur mélange, preuve qu'elles étaient vraiment identiques.

Voici donc les preuves, analytique et synthétique, que le produit formé par l'acide azotique réel est la méta-nitrobenzènesulfométhylnitramide, de la formule $C_6H_4 \frac{AzO_2}{SO_2} - Az < \frac{AzO_2}{CH_3}$.

Cette nitramide se fond à 96°. Elle a un goût amer. Elle se dissout extrêmement bien dans le chloroforme, le benzène et l'acétone. Elle se dissout aussi très bien, surtout quand on chauffe, dans l'alcool, le sulfure de carbone et l'éther, mais elle est presque insoluble dans l'essence de pétrole.

Leyde, Juillet 1905.

Labor. de chimie org. de l'Université.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Page

ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BLANKSMA (J. J.). Sur quelques hydrazones dérivées des nitrophénylhydrazines para, méta et ortho 33

B.

BACKER (H. J.). L'action de l'acide azotique réel sur la benzènesulfométhylamide 484

BLANKSMA (J. J.). Nitration et réduction du dinitrophénétol symétrique 40

—— Sur l'oxydation intramoléculaire d'un groupe SH, lié au noyau benzénique, par un groupe nitro en position ortho . 46

—— Sur le trinitrovératrol 313

—— Sur le remplacement d'atomes ou de groupes d'atomes par l'hydrogène dans les corps aromatiques pendant la réduction 320

—— Voir: ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BLANKSMA (J. J.).

BOESEKEN (J.). Contribution à la connaissance de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS (cinquième communication). La formation du dichlorure de benzophénone par l'action du tétrachlorure de carbone sur le benzène 1

—— Contribution à la connaissance de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS (sixième communication) 6

Page

BOESEKEN (J.). Contribution à la connaissance de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS (septième communication). Action du soufre et des chlorures de soufre sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium 209

C.

CHARANTE (J. MOLL VAN). Sur l'acide sulfo-isobutyrique et quelques-uns de ses dérivés 69

E.

ENKLAAR (J. E.). Nouvelles recherches sur l'action des bases sur l'hydrate de chloral 419

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.) et FRIEDMANN (H.). Sur l'$\alpha.\alpha'$. tétraméthylpipéridine et quelques dérivés 404

FRIEDMANN (H.). Voir : FRANCHIMONT (A. P. N.) et FRIEDMANN (H.).

H.

HENRY (LOUIS). Sur quelques dérivés du nitrile glycolique $NC—CH_2(OH)$ 165

—— Sur l'éther amidé $(H_2N)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$ 176

—— Sur la fusibilité dans la série des glycols normaux bi-primaires $(HO)CH_2—(CH_2)_n—CH_2(OH)$ 184

—— Sur les alcools secondaires normaux en C_9 191

—— Sur quelques dérivés de l'isopropanol trichloré 1. 1. 1 . . 331

—— Sur quelques composés se rattachant à l'acide caproïque normal 348

HOLLEMAN (A. F.). Sur la préparation du cyclohexanol, de la cyclohexanone et de quelques-uns de ses dérivés (avec le concours de F. H. VAN DER LAAN et H. J. SLYPER) . . . 19

—— Note sur le dimorphisme du p. nitrofluorobenzène . . . 25

—— Sur la nitration du fluorobenzène II 140

HOLLEMAN (M.). Sur l'orthonitrofluorobenzène et quelques autres corps aromatiques fluorés 26

—— L'action du cyanure de potassium sur le sel de potassium de l'acide métanitrobenzènesulfonique 194

Page.

HOOGEWERFF (S.). Nécrologie de TH. H. BEHRENS. Bibliographie de ses travaux 147

J.

JONG (A. W. K. DE). Dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca 307
—— L'huile essentielle de patchouli 309
—— Action de l'acide sulfurique sur l'essence de patchouli . 311

L.

LAAN (F. H. VAN DER). Voir: HOLLEMAN (A. F.).

M.

MEERBURG (P. A.). Sur la transformation de la 4. 4.' 4.'' 4.''' tétrachlorobenzopinacone en 4. 4.' 4.'' 4.''' tétrachlorobenzopinacoline et sa vitesse 131
MEULEN (H. TER). Recherches expérimentales sur la nature des sucres de quelques glucosides 444
MONTAGNE (P.). Sur les transpositions atomiques intramoléculaires. Troisième mémoire Transposition atomique intramoléculaire chez les benzopinacones 105

S.

SCHOORL (N.). Sur l'oxydation et la réduction 327
SLUITER (C. H.). La décomposition de l'isonitroso-acétophénone sodium 365
—— Notice sur le prétendu isomère du dibenzoylméthane de Wislicenus 368
—— Le mécanisme d'une transformation intramoléculaire de BECKMANN 372
SLYPER (H. J.). Voir: HOLLEMAN (A. F.).
SPRING (W.). Sur la limite de visibilité de la fluorescence et sur la limite supérieure du poids absolu des atomes . . . 297
STAPPERS (L.). Sur quelques dérivés chlorés des méthylals propylique et isopropylique 256
STORTENBEKER (W.). Sur l'isomorphisme des sels thalleux et potassiques 53
—— Sur la recherche de l'iodoforme 66

Page.

SUYVER (J. F.). Contribution à l'étude des transformations des trithioaldéhydes isomères 377

T.

THOMAS (J. C. A. SIMON). Nécrologie de C. A. LOBRY DE BRUYN. Liste chronologique et complète de ses travaux 223

V.

VICTORIA (E.). Sur l'isopropanol trichloré 1.1.1. Cl_3C—$CH(OH)$—CH_3 265

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétophénone. C_8H_8O. La décomposition de l'isonitroso-acétophénone sodium. C. H. Sluiter. 365—367.

Acide caproïque. $C_6H_{12}O_2$. Sur quelques composés se rattachant à l'acide caproïque normal. Louis Henry. 348—364.

[Nitrile caproïque normal, 350—351. Nitropentane primaire et normal, 351—353. Chlorure d'hexyle normal et primaire, 354—355. Mercaptan hexylique normal et primaire, 355—357. Nitrite d'hexyle, normal et primaire, 357. Nitrohexane primaire, 358—361. Nitrile heptylique normal, 361—364.]

Acide nitrobenzènesulfonique. $C_6H_5O_5AzS$. L'action du cyanure de potassium sur le sel de potassium de l'acide métanitrobenzènesulfonique. M. Holleman. 194—208.

[Introduction, 194—197. Préparation du sel de potassium de l'acide métanitrobenzènesulfonique, 198. Réaction avec le cyanure de potassium, 198—201. Examen des produits obtenus, 201—208.]

Acide sulfo-isobutyrique. $C_4H_8O_5S$. Sur l'acide sulfo-isobutyrique et quelques-uns de ses dérivés. J. Moll van Charante. 69—104.

[Introduction, 69—71. Préparation de l'acide sulfo-isobutyrique, 71—75; sels, 76—79; éthers, 79—86; dichlorure, 87; α-sulfochlorure d'isobutyrate de méthyle, 93; α-sulfochlorure de l'acide isobutyrique, 96; discussion des résultats obtenus, 97.]

Alcools secondaires. Sur les alcools secondaires normaux en C_9. Louis Henry. 191—193.

Amygdaline. $C_{20}H_{27}O_{11}$ Az.

Arbutine. $C_{12}H_{16}O_7$.

B.

Behrens. Th. H. Behrens par S. Hoogewerff. 147—153. Bibliographie de ses travaux, 154—164.

Benzènesulfométhylamide. $C_7H_9O_2AzS$. L'action de l'acide azotique réel sur la benzènesulfométhylamide. H. J. Backer. 484—491.

Bruyn. C. A. Lobry de Bruyn par J. C. A. Simon Thomas. 223—245. Liste chronologique et complète de ses travaux, 246—255.

C.

Chloral. C_2HOCl_3. Nouvelles recherches sur l'action des bases sur l'hydrate de chloral. J. E. Enklaar. 419—443.

Coca. Dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca. A. W. K. de Jong. 307—308.

Coniférine. $C_{16}H_{22}O_8$.

Cyclohexanol. $C_6H_{12}O$. Sur la préparation du cyclohexanol, de la cyclohexanone et de quelques-uns de ses dérivés. A. F. Holleman (avec le concours de F. H. van der Laan et H. J. Slyper). 19—24.

D.

Dibenzoylméthane. Notice sur le prétendu isomère du dibenzoylméthane de Wislicenus. C. H. Sluiter. 368—371.

Dilemène. Voir: Patchouli.

Dinitrophénétol. $C_8H_8O_5Az_2$. Nitration et réduction du dinitrophénétol symétrique. J. J. Blanksma. 40—45.

[Préparation du dinitrophénétol symétrique 40, du trinitrophénétol (1. 2. 3. 5) (OC_2H_5 en 1) 41, du tétranitrophénétol (1. 2. 3. 5. 6) (OC_2H_5 en 1) 42, de l'oxyéthylnitraniline (1. 3. 5) 43, de l'oxyméthylnitraniline (1. 3. 5) 44.]

E.

Esculine. $C_{15}H_{16}O_9$.

Ether éthylique de l'éthanol-amine. $C_4H_{11}OAz$. Sur l'éther amidé $(H_2N)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$. Louis Henry. 176—183.

F.

Fluorescence. Sur la limite de visibilité de la fluorescence et sur la limite supérieure du poids absolu des atomes. W. Spring. 297—305.

Fluorobenzène. C_6H_5Fl. Sur la nitration du fluorobenzène. A. F. Holleman. 140—146.

[Le produit de la nitration ne contient que des traces de métanitrofluorobenzène, 140—143. Propriétés de mélanges d'ortho- et de paranitrofluorobenzène, 143. Propriétés du produit de la nitration du fluorobenzène, 143—144. Causes d'erreur dans le dosage avec le méthylate de sodium, 144—146. Résumé, 146.]

Fusibilité. Sur la fusibilité dans la série des glycols normaux bi-primaires $(OH)CH_2—(CH_2)_n—CH_2(OH)$. Louis Henry. 184—190.

G.

Glucocochléarine. (Glucoside des feuilles du Cochléaria). H. ter Meulen. Dédoublement par la myrosine en présence de divers sucres, 480.

Gluconapine. (Glucoside des graines de Brassica Napus). H. ter Meulen. Dédoublement par la myrosine en présence de divers sucres, 481.

Gluconasturtiine. (Glucoside des graines de Barbarea praecox). H. ter Meulen. Dédoublement par la myrosine en présence de divers sucres, 479.

Glucosides. Recherches expérimentales sur la nature des sucres de quelques glucosides. H. ter Meulen. 444—483.

[Introduction, 444—446. — I. Description de la méthode, 446—449. Recherches sur la dédoublement de la xanthorhamnine en présence de différents sucres, 449—454. Recherches sur le dédoublement de la salicine et de l'amygdaline en présence de différents sucres, 454—462. — II. Applications, 463—482. — III. Discussion des résultats, 482—483.]

Glucotropéoline. (Glucoside des graines du cresson alénois). H. ter Meulen. Dédoublement par la myrosine en présence de divers sucres, 480.

H.

Hydrazones. Sur quelques hydrazones dérivées des nitrophénylhydrazines para, méta et ortho. W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma. 33—39.

I.

Iodoforme. CHI_3. Sur la recherche de l'iodoforme. W. Stortenbeker. 66—68.

Indican. $C_{14}H_{17}O_6Az$.

Isomorphisme. Sur l'isomorphisme des sels thalleux et potassiques. W. Stortenbeker. 53—65.

[Introduction, 53—55. — Les sulfates, les hydrosulfates, les hyposulfates et les sulfures de thallium et de potassium, 55—61. — Les perchlorates, les chlorates et les chlorures, 61—63. — Les azotates, 64. — Conclusions, 64—65.]

Isopropanol trichloré. $C_3H_5OCl_3$. Sur l'isopropanol trichloré 1. 1. 1. $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$. Edouard Victoria. 265—296.

[Introduction, 265—268. Préparation de l'isopropanol trichloré, 268—271. Description et analyse, 271—274. Propriétés chimiques et dérivés, 274—287. — *Appendice*. Dérivés oxy-alkylés du propylène bichloré, 287.]

Isopropanol trichloré. $C_3H_5OCl_3$. Sur quelques dérivés de l'isopropanol trichloré 1. 1. 1. Louis Henry. 331—347.

[Ethers haloïdes, 331—336. Réaction du trichlorure et du pentachlorure de phosphore, 336—344. Méthylal isopropylique hexachloré symétrique, 344—347.]

M.

Méthylal propylique. $C_7H_{16}O_2$. Sur quelques dérivés chlorés des méthylals propylique et isopropylique. Léon Stappers. 256—264.

[Oxyde de méthyle α-chloré et d'isopropyle, 256—257. Oxyde de méthyle-isopropyle bichloré biprimaire, 258—259. Méthylal isopropylique symétrique bichloré biprimaire, 259. Méthylal bipropylique normal bichloré bisecondaire, 259—261. Méthylal isopropylique tétrachloré symétrique, 261—263. Méthylal propylique normal tétrachloré bi(primaire-secondaire), 263—264.]

Myronate de potassium. $C_{10}H_{16}O_9AzS_2K$.

N.

Nitrile glycolique. C_2H_3OAz. Sur quelques dérivés du nitrile glycolique $NC—CH_2(OH)$. Louis Henry. 165—175.

[Introduction, 165—166. Formiate nitrilo-glycolique, 166—168. Acétate, 169—170. Propionate, 170. Butyrate, 170. Comparaison entre eux, 171. Comparaison avec les éthers éthyliques, 171—175.]

Nitrofluorobenzène. $C_6H_4O_2AzFl$. Note sur le dimorphisme du p. nitrofluorobenzène. A. F. Holleman. 25.

Nitrofluorobenzène. $C_6H_4O_2AzFl$. Sur l'orthonitrofluorobenzène et quelques autres corps aromatiques fluorés. M. Holleman. 26—32.

[Introduction, 26—28. Préparation du fluorobenzène, 28—29. Préparation de l'orthonitrofluorobenzène, 29—30. Sulfonation du fluorobenzène, 30—31. Préparation de l'acide 3. 4. nitrofluorobenzènesulfonique, 31. Préparation de l'acide orthofluorobenzoïque, 32]

O.

Oxydation. Sur l'oxydation et la réduction. N. Schoorl. 327—330.

Oxydation intramoléculaire. Sur l'oxydation intramoléculaire d'un groupe SH, lié au noyau benzénique, par un groupe nitro en position ortho. J. J. Blanksma. 46—52.

[Transformation par le NH_4SH, le NaSH ou le Na_2S du trinitropseudocumène en acide nitropseudocumidinesulfonique, du trinitro. p. xylène en acide nitro. p. xylidinesulfonique, de l'oxyméthyltrinitro. p. xylène en acide oxyméthylnitro. p. xylidinesulfonique.]

P.

Patchouli. L'huile essentielle de patchouli. A. W. K. de Jong. 309—310.

—— Action de l'acide sulfurique sur l'essence de patchouli. A. W. K. de Jong. 311—312.

[Préparation d'un sesquiterpène, nommé dilemène.]

Potassium. Voir: *Isomorphisme.*

R.

Réaction de Friedel et Crafts. Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts. (Cinquième communication). J. Boeseken. 1—5.

[Action du tétrachlorure de carbone en présence du chlorure d'aluminium sur le benzène, le toluène, le m. xylène; formation des dichlorures de benzophénone, de diméthyl- et de tétraméthylbenzophénone.]

Réaction de Friedel et Crafts. Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts (sixième communication). J. Boeseken. 6—18.

[Aperçu systématique des divers cas qui peuvent se présenter dans la réaction de Friedel et Crafts.]

Réaction de Friedel et Crafts. Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts (septième communication). J. Boeseken. 209—222.

[La synthèse du chlorure de triphénylméthane, 209—210. L'action des chlorures de soufre et du soufre sur le benzène en présence du chlorure aluminique, 210—222.

Réduction. Voir: *Oxydation.*

Réduction. Sur le remplacement d'atomes ou de groupes d'atomes par l'hydrogène dans les corps aromatiques pendant la réduction. J. J. Blanksma. 320—326.

[Réduction de l'iododinitrobenzène (1. 2. 4) 320; de l'acide dinitrobenzènesulfonique (1. 2 4) 322; de la tribromo. m. toluidine, 323; du tribromo-dinitrotoluène (2. 4. 6. 3. 5) 324; du dibromo dinitrotoluène (3. 5. 2. 4) 324; de l'acide nitro. p. xylidinesulfonique, 325.]

S.

Salicine. $C_{13}H_{18}O_7$.

Sinigrine. Voir: *Myronate de potassium.*

T.

Tétraméthylpipéridine. $C_9H_{12}Az$. Sur l'α. α'. tétraméthylpipéridine et quelques dérivés. A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 404—418.

[Préparation, 405. Hydrate, 408. Sels, 408. Uréthane méthylique, 411. Benzoyl- et picryltétraméthylpipéridine, 414. Nitrosotétraméthylpipéridine, 416. Nitrite de la γ. bromotétraméthylpipéridine, 417. Dérivés nitrosés de la γ. bromotétraméthylpipéridine, de la triacétonamine et de la triacétonine, 417.]

Thallium. Voir: *Isomorphisme.*

Transposition intramoléculaire. Sur les transpositions atomiques intramoléculaires (troisième mémoire). Transposition atomique intramoléculaire chez les benzopinacones. P. J. Montagne. 105—131.

[Partie théorique, 105—112. Acide p. chlorobenzoïque, 112—114. Réduction de la 4. 4'. dichlorobenzophénone avec formation de 4. 4'. dichlorobenzhydrol et de 4. 4'. 4''. 4'''. tétrachlorobenzopinacone, 114—120. 4. 4'. 4''. 4'''. Tétrachlorobenzopinacoline, 121—122. Dédoublement de la 4. 4'. 4''. 4'''. tétrachlorobenzopinacoline en 4. 4'. 4''. trichlorotriphénylméthane et en acide p. chlorobenzoïque, 122—124. Transformation du triphénylméthane en 4. 4'. 4''. trinitrotriphénylméthane, en 4. 4'. 4''. triaminotriphénylméthane, et en 4. 4'. 4''. trichlorotriphénylméthane, 125—131.]

Transposition intramoléculaire. Sur la transformation de la 4. 4'. 4''. 4'''. tétrachlorobenzopinacone en 4. 4'. 4''. 4'''. tétrachlorobenzopinacoline et sa vitesse. P. A. Meerburg. 131—139.

Transposition intramoléculaire de Beckmann. Le mécanisme d'une transformation intramoléculaire de Beckmann. C. H. Sluiter. 372—376.

[Transformation en acétanilide d'une solution d'acétophénoneoxime dans de l'acide sulfurique.]

Trinitrovératrol. Sur le trinitrovératrol. J. J. Blanksma. 313—319.

[Constitution 313. Action de l'ammoniaque 315, de l'aniline 318, du méthylate de sodium 318.]

Trithioaldéhydes. Contribution à l'étude des transformations des trithioaldéhydes isomères. J. F. Suyver. 377—403.

[Introduction, 377—379. — I. α et *β Trithioacétaldéhyde.* Préparation des deux isomères, 380—381. Transformation des trithioacétaldéhydes α et β l'une dans l'autre, 381—397. — II. *α et β Trithiobenzaldéhyde.* Préparation des deux isomères, 397—398. Transformation de la trithiobenzaldéhyde α en son isomère β, 399—403.]

X.

Xanthorhamnine. $C_{34}H_{42}O_{20}$.

TABLE DES FORMULES DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On trouve sous la formule d'un acide ses dérivés, tels que ses sels, ses éthers, le chlorure, l'amide, la méthylamide etc., et de même sous celle d'une aldéhyde sa phénylhydrazone etc.

Groupe C_1.

1. II.

CHI_3. Iodoforme. *W. Stortenbeker.* Recherche de l'iodoforme, 66.

CH_2O. Aldéhyde formique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma.* Préparation de la nitrophénylhydrazone ortho, 37.

CH_2O_2. Acide formique. *Louis Henry.* Préparation du formiate nitrilo-glycolique, 166.

Groupe C_2.

2. II.

C_2H_4O. Aldéhyde acétique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma.* Préparation des nitrophénylhydrazones para 34, méta 36, ortho 37.

$C_2H_4O_2$. Acide acétique *Louis Henry.* Préparation de l'acétate nitrilo-glycolique, 169.

Acide acétique. *Edouard Victoria.* Préparation de l'acétate d'isopropanol trichloré, 274.

2. III.

C_2HOCl_3. Chloral. *Edouard Victoria.* Préparation du propylate, 293.

C_2HOCl_3. Chloral. *J. E. Enklaar.* Action des bases sur l'hydrate de chloral, 419.

C_2H_7OAz. Ethanol-amine. *Louis Henry.* Remarques sur la volatilité et la densité de l'éther éthylique, 176.

Groupe C_3.

3. II.

$C_3H_3Cl_3$. Propylène trichloré. *Edouard Victoria.* Préparation, 280.

Propylène trichloré. *Louis Henry.* Préparation, 338, 341, 343.

$C_3H_3Cl_5$. Propane pentachloré. *Edouard Victoria.* Préparation, 282.

Propane pentachloré. *Louis Henry.* Préparation, 342.

$C_3H_4Cl_4$. Chlorure d'isopropyle trichloré. *Louis Henry.* Préparation, 333.

C_3H_6O. Acétone. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma.* Préparation des nitrophénylhydrazones para 33, méta 36, ortho 37.

$C_3H_6O_2$. Acide propionique. *Louis Henry.* Préparation du propionate nitrilo-glycolique, 170.

3. III.

$C_3H_3Cl_3Br_2$. Propane trichloro-bibromé. *Edouard Victoria.* Préparation, 282.

$C_3H_4Cl_3Br$. Bromure d'isopropyle trichloré *Louis Henry.* Préparation, 334.

$C_3H_5OCl_3$. Isopropanol trichloré 1.1.1. *Edouard Victoria.* Préparation, 268. Nitrate, 276. Transformation en propylène trichloré, 280. Oxydation, 283.

Isopropanol trichloré 1.1.1. *Louis Henry.* Bichlorophosphite, 332. Monochlorophosphite, 339. Monochlorophosphate, 343. Phosphate bi-alcoolique, 344.

Groupe C_4.

4. II.

$C_4H_8O_2$. Acide butyrique normal. *Louis Henry.* Préparation du butyrate nitrilo-glycolique normal, 170.

4. III.

$C_4H_6OCl_2$. Méthyloxy-propylène bichloré. *Edouard Victoria*. Préparation, 291.

$C_4H_8OCl_2$. Oxyde de méthyle-isopropyle bichloré biprimaire. *Léon Stappers*. Préparation, 258.

$C_4H_8O_5S$. Acide sulfo-isobutyrique. *J. Moll van Charante*. Préparation, 71. Sels, 76. Ethers, 79. Dichlorure, 87. α-Sulfochlorure d'isobutyrate de méthyle, 93. α-Sulfochlorure de l'acide isobutyrique, 96.

C_4H_9OCl. Oxyde de métyle α. chloré et d'isopropyle. *Léon Stappers*. Préparation, 256.

Groupe C_5.

5. II.

$C_5H_4O_2$ Furfurol. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones para 34, méta 36, ortho 37.

C_5H_8O. Cyclopentanone. *A. F. Holleman*. Préparation par distillation de l'adipate de calcium, 23.

$C_5H_{10}O$. Diéthylcétone. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones para 34, méta 36, ortho 37.

$C_5H_{10}O_5$. Lyxose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation de la nitrophénylhydrazone para, 36.

Arabinose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 37, ortho 38.

$C_5H_{12}S$. Mercaptan pentylique normal et primaire. *Louis Henry*. Point de fusion, 355.

5. III.

$C_5H_8OCl_2$. Ethyloxy-propylène bichloré. *Edouard Victoria*. Préparation, 292.

$C_5H_8OCl_4$. Oxyde d'éthyle tétrachloré et de propyle. *Edouard Victoria*. Préparation, 293.

$C_5H_{11}O_2Az$. Nitropentane primaire et normal. *Louis Henry*. Préparation, 351.

Groupe C_6.

6. II.

C_6H_5Fl. Fluorobenzène. *M. Holleman*. Préparation, 28. Sulfonation, 30.

Fluorobenzène. *A. F. Holleman*. Nitration, 140.

$C_6H_6O_2$. α. Méthylfurfurol. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation de la nitrophénylhydrazone para, 34.

$C_6H_{10}O$. Cyclohexanone. *A. F. Holleman*. Préparation, 22.

$C_6H_{10}O_4$. Acide adipique. *A. F. Holleman* Préparation, 23.

$C_6H_{10}O_7$. Acide glucuronique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation de la nitrophénylhydrazone para, 35.

$C_6H_{11}Az$. Nitrile caproïque normal. *Louis Henry*. Préparation, 350.

$C_6H_{12}O$. Cyclohexanol. *A. F. Holleman*. Préparation, 20.

$C_6H_{12}O_5$. Rhamnose *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 37, ortho 38.

$C_6H_{12}O_6$. Fructose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Séparation du saccharose au moyen de la p. nitrophénylhydrazone, 34. Préparation de la nitrophénylhydrazone ortho, 38.

Mannose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Séparation du saccharose au moyen de la p. nitrophénylhydrazone, 34. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 37, ortho 38.

Glucose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Séparation du saccharose au moyen de la p. nitrophénylhydrazone, 34. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 37, ortho 38.

Galactose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 37, ortho 38.

$C_6H_{12}S_3$. Trithioacétaldéhyde. *J. F. Suyver*. Préparation des isomères α et β, 380. Transformation des trithioacétaldéhydes α et β l'une dans l'autre, 381.

$C_6H_{13}Cl$. Chlorure d'hexyle normal et primaire. *Louis Henry*. Préparation, 354.

$C_6H_{14}O$. Alcool hexylique normal et primaire. *Louis Henry*. Préparation, 353.

$C_6H_{14}S$. Mercaptan hexylique normal et primaire. *Louis Henry*. Préparation, 355.

6. III.

$C_6H_5O_5Az$. Acide m. nitrobenzènesulfonique. *M. Holleman*. Préparation du sel de potassium, 198. Action sur ce sel du cyanure de potassium, 198.

$C_6H_{10}OCl_2$. Propyloxy-propylène bichloré. *Edouard Victoria*. Préparation, 293.

$C_6H_{13}O_2Az$. Nitrite d'hexyle normal et primaire. *Louis Henry*. Préparation, 357.

$C_6H_{13}O_2Az$. Nitrohexane primaire. *Louis Henry*. Préparation, 358.

6. IV.

$C_6H_3O_4Az_2I$. Iododinitrobenzène 1. 2. 4. *J. J. Blanksma*. Transformation par réduction en m. phénylènediamine, 320.

$C_6H_4O_2AzFl$. p. Nitrofluorobenzène. *A. F. Holleman*. Dimorphisme, 25.

o. Nitrofluorobenzène. *M. Holleman*. Préparation, 29.

$C_6H_4O_7Az_2S$. Acide dinitrobenzènesulfonique 1. 2. 4. *J. J. Blanksma*. Transformation par réduction en m. phénylènediamine, 322.

$C_6H_5O_3FlS$. Acide p. fluorobenzènesulfonique. *M Holleman*. Préparation, 30.

6. V.

$C_6H_4O_5AzFlS$. Acide 3. 4. nitrofluorobenzènesulfonique. *M. Holleman*. Préparation, 31.

Groupe C_7.

7. II.

C_7H_6O. Aldéhyde benzoïque. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones para 34, méta 36.

$C_7H_6O_2$. Salicylaldéhyde. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 36, ortho 37.

p Oxybenzaldéhyde. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation de la nitrophénylhydrazone ortho, 37.

$C_7H_{13}Az$. Nitrile heptylique normal. *Louis Henry*. Préparation, 361.

7. III.

$C_7H_5O_2Cl$. Acide p. chlorobenzoïque. *P. J. Montagne*. Préparation, 112.

$C_7H_5O_2Fl$. Acide o. fluorobenzoïque. *M. Holleman*. Préparation, 32.

$C_7H_5O_3Az$. Nitrobenzaldéhyde. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 36, ortho 37, des nitrobenzaldéhydes o., m. et p.

$C_7H_6O_5S$. Acide p. sulfobenzoïque. *M. Holleman*. Préparation, 204.

Acide o. sulfobenzoïque. *M. Holleman*. Préparation, 205.

$C_7H_6O_7Az_2$. Ether monométhylique de la dinitrooxyhydroquinone ($OCH_3 . OH . OH . AzO_2 . AzO_2 =$ 1. 2. 4. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 317.

$C_7H_8AzBr_3$. Tribromo. m. toluidine. *J. J. Blanksma*. Transformation par réduction en m. toluidine, 323.

$C_7H_7O_5Az$. Acide nitrotoluènesulfonique. ($CH_3 . AzO_2 . SO_3H =$ 1. 2. 4). *M. Holleman*. Préparation du sel de potassium, 198; amide, 198.

$C_7H_8O_3Az_2$. Oxyméthylnitraniline 1. 3. 5. *J. J. Blanksma*. Préparation, 44. Dérivé acétylé, 44.

$C_7H_8O_5Az_4$. Dinitrodiamido-anisol ($OCH_3 . AzO_2 . AzO_2 . AzH_2 . AzH_2 =$ 1. 3. 5. 2. 4). *J. J. Blanksma*. Préparation 315, 317.

$C_7H_{10}O_2Cl_6$. Méthylal isopropylique hexachloré symétrique. *Louis Henry*. Préparation, 345.

$C_7H_{12}O_2Cl_4$. Méthylal isopropylique tétrachloré symétrique. *Léon Stappers*. Préparation, 261.

Méthylal propylique normal tétrachloré

bi(primaire-secondaire). *Léon Stappers*. Préparation, 263.

$C_7H_{14}O_2Cl_2$. Méthylal isopropylique symétrique bichloré biprimaire. *Léon Stappers*. Préparation, 259.

Méthylal bipropylique normal bichloré secondaire. *Léon Stappers*. Préparation, 259.

7. IV.

$C_7H_3O_4Az_2Br_3$. Tribromodinitrotoluène 2. 4. 6. 3. 5. *J. J. Blanksma*. Transformation par réduction en toluylènediamine sym., 324.

$C_7H_4O_4Az_2Br_2$. Dibromodinitrotoluène 3. 5. 2. 4. *J. J. Blanksma*. Constitution, 324. Transformation par réduction en toluylènediamine sym., 324.

$C_7H_5O_3Az_2Br_3$. Oxyméthyltribromonitraniline (OC_2H_5 . Br . Br . Br . AzO_2 . AzH_2 = 1. 2. 4. 6. 3. 5).

$C_7H_7O_5AzS$. Acide sulfo-anthranilique (SO_3H . AzH_2 . COOH = 1. 3. 2). *M. Holleman*. Formation dans l'action du cyanure de potassium sur l'acide métanitrobenzènesulfonique, 203.

Acide aminosulfobenzoïque(SO_3H . AzH_2 . COOH = 1. 3. 6). *M. Holleman*. Formation dans l'action du cyanure de potassium sur l'acide métanitrobenzènesulfonique, 203.

Acide sulfo-anthranilique (SO_3H . AzH_2 . COOH = 1. 3. 4). Formation dans l'action du cyanure de potassium sur l'acide métanitrobenzènesulfonique, 202. Préparation, 207.

$C_7H_7O_6Az_3S$. Métanitrobenzène-sulfométhylnitramide. *H. J. Backer*. Préparation, 486.

$C_7H_9O_2AzS$. Benzènesulfométhylamide. *H. J. Backer*. Nitration par l'acide azotique réel; formation de la métanitrobenzène-sulfométhylnitramide, 486.

Groupe C_8.

8. II.

C_8H_8O. Acétophénone. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 36, ortho 37.

C_8H_8O. Aldéhyde toluique para. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 36, ortho 37.

8. III.

$C_8H_6O_9Az_4$. Tétranitrophénétol 1. 2. 3. 5. 6 (OC_2H_5 en 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 42.

$C_8H_7O_2Az$. Isonitroso-acétophénone. *C. H. Sluiter*. Décomposition du sel de sodium, 365.

$C_8H_7O_7Az_3$. Trinitrophénétol 1. 2. 3. 5 (OC_2H_5 en 1.) *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_8H_7O_8Az_4$. Trinitrovératrol ($OCH_3 . OCH_3 . AzO_2 . AzO_2 . AzO_2$ = 1. 2. 3. 4. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation 313. Action de l'ammoniaque 315, de l'aniline 318, du méthylate de sodium 318.

$C_8H_8O_5Az_2$. Dinitrophénétol symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, 40.

C_8H_9OAz. Acétophénone-oxime. *C. H. Sluiter*. Transformation en acétanilide, 372.

$C_8H_9O_5Az_3$. Dinitrophénétidine ($OC_2H_5 . AzH_2 . AzO_2 . AzO_2$ = 1. 2. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_8H_{10}O_3Az_2$. Oxyéthylnitraniline 1. 3. 5. *J. J. Blanksma*. Préparation, 44.

$C_8H_{10}O_5Az_4$. Dinitrodiamidophénétol ($OC_2H_5 . AzO_2 . AzO_2 . AzH_2 . AzH_2$ = 1. 3. 5. 2. 4). *J. J. Blanksma*. Préparation, 316.

$C_8H_{17}O_2Az$. Diisopropyluréthane méthylique. *A. P N.Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 413.

8. IV.

$C_8H_5O_4Az_2Br_2$. 4. 6. Dibromo. 2. 5. dinitro. m. xylène. *J. J. Blanksma*. Transformation par réduction en 2. 5. diamido. m. xylène, 325.

$C_8H_7O_3Az_2Br_3$. Oxyéthyltribromonitraniline ($OC_2H_5 . Br . Br . Br . AzO_2 . AzH_2$ = 1. 2. 4. 6. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 44.

$C_8H_{10}O_5Az_2S$. Acide nitro. p. xylidinesulfonique ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzH_2 . SO_3H$ = 1. 4. 2. 6. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 49. Transformation en nitro. p. xylidine, 49.

$C_8H_{10}O_5Az_2S$. Acide nitro. p. xylidinesulfonique. *J. J. Blanksma*. Transformation par réduction en p. xylylènediamine, 325.

Groupe C_9.

9. II.

C_9H_8O. Aldéhyde cinnamique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 36, ortho 37.

$C_9H_{19}Az$. Tétraméthylpipéridine. *A. P. N. Franchimont* et *H Friedmann*. Préparation, 405. Hydrate, 408. Sels, 408.

9. III.

$C_9H_9O_7Az_3$. Oxyméthyltrinitro. p. xylène ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzO_2 . AzO_2 . OCH_3$ = 1. 4. 2. 5. 6. 3). *J. J. Blanksma*. Préparation, 50.

$C_9H_{10}O_5Az_2$. Oxyméthyldinitro. p. xylène ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzO_2 . OCH_3$ = 1. 4. 2. 6. 3). *J. J. Blanksma*. Préparation, 50.

$C_9H_{10}O_6Az_4$. Méthylnitraminodinitro. p. xylène ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzO_2 . Az(CH_3)AzO_2$) = 1. 4. 2. 6. 5. *J. J. Blanksma*. Préparation, 51.

$C_9H_{10}O_7Az_2$. Ether triméthylique de la dinitro-oxyhydroquinone ($OCH_3 . OCH_3 . OCH_3 . AzO_2 . AzO_2$ = 1. 2. 4. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 317.

$C_9H_{10}O_7Az_4$. Oxyéthyldinitrophénylméthylnitramine ($OC_2H_5 . Az(CH_3)AzO_2 . AzO_2 . AzO_2$ = 1. 2. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_9H_{11}O_4Az_3$. Méthylaminodinitro. p. xylène ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzO_2 . AzHCH_3$ = 1. 4. 2. 6. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 51.

$C_9H_{11}O_5Az_3$. Oxyéthylméthylamidodinitrobenzène ($OC_2H_5 . AzHCH_3 . AzO_2 . AzO_2$ = 1. 2. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_9H_{12}O_3Az_2$. Oxyméthylnitro. p. xylidine ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzH_2 . OCH_3$ = 1. 4. 2. 6. 3). *J. J. Blanksma*. Préparation, 50.

$C_9H_{16}OAz_2$. Nitroso-triacétonine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 417.

$C_9H_{16}O_2Az_2$. Nitroso-triacétonamine. *A P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 417.

$C_9H_{18}OAz_2$. Nitrosotétraméthylpipéridine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 416.

9. IV.

$C_9H_{11}O_2Az_2Br$. Bromonitropseudocumidine ($CH_3 . CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzH_2 . Br = 1.3.4.2.6.5$). *J. J Blanksma*. Préparation, 48.

$C_9H_{12}O_5Az_2S$. Acide nitropseudocumidinesulfonique ($CH_3 . CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzH_2 . SO_3H = 1.3.4.2.6.5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 47. Transformation en nitropseudocumidine, 48.

$C_9H_{12}O_6Az_2S$. Acide oxyméthylnitro. p. xylidinesulfonique ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzH_2 . SO_3H . OCH_3 = 1.4.2.6.5.3$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 50.

$C_9H_{17}OAz_2Br$. Nitroso. γ. bromotétraméthylpipéridine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 417.

Groupe C_{10}.

10. III.

$C_{10}H_{11}O_8Az_3$. Ether diéthylique de la trinitropyrocatéchine ($OC_2H_5 . OC_2H_5 . AzO_2 . AzO_2 . AzO_2 = 1.2.3.4.5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 42.

$C_{10}H_{12}O_6Az_2$. Ether diéthylique de la dinitropyrocatéchine ($OC_2H_5 . OC_2H_5 . AzO_2 . AzO_2 = 1.2.3.5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_{10}H_{12}O_6Az_4$. Ethylnitraminodinitro. p. xylène ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzO_2 . Az(C_2H_5)AzO_2 = 1.4.2.6.5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 51.

$C_{10}H_{12}O_7Az_4$. Oxyéthyldinitrophényléthylnitramine ($OC_2H_5 . Az(C_2H_5)AzO_2 . AzO_2 . AzO_2 = 1.2.3.5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_{10}H_{13}O_4Az_3$. Ethylaminodinitro. p. xylène ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzO_2 . AzHC_2H_5 = 1.4.2.6.5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 51.

$C_{10}H_{13}O_5Az_3$. Oxyéthyl-éthylamidodinitrobenzène ($OC_2H_5 . AzHC_2H_5 . AzO_2 . AzO_2$ = 1. 2. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

10. V.

$C_{10}H_{16}O_9AzS_2K$. Myronate de potassium. *H. ter Meulen*. Dédoublement par la myrosine en présence de divers sucres, 475.

Groupe C_{11}.

11. III.

$C_{11}H_{21}O_2Az$. Tétraméthylpipéryluréthane méthylique. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 412.

Groupe C_{12}.

12. II.

$C_{12}H_8S_2$. Diphénylènedisulfure (Thianthrène). *J. Boeseken*. Préparation, 220. Combinaison avec le chlorure d'aluminium, 221. Dibromure, 222.

$C_{12}H_{10}S$. Diphénylsulfure. *J. Boeseken*. Préparation, 216, 217, 219. Combinaison avec le chlorure d'aluminium, 219, 220.

$C_{12}H_{16}O_7$. Arbutine. *H. ter Meulen*. Dédoublement par l'émulsine en présence de divers sucres, 465.

12. III.

$C_{12}H_{16}O_7Az_2$. Ether triéthylique de la dinitrophloroglucine ($OC_2H_5 . OC_2H_5 . OC_2H_5 . AzO_2 . AzO_2$ = 1. 3. 5. 2. 6). *J. J. Blanksma*. Préparation, 43.

Groupe C_{13}.

13. II.

$C_{13}H_{10}O$. Benzophénone. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 36, ortho 37.

$C_{13}H_{10}Cl_2$. Dichlorure de benzophénone. *J. Boeseken*. Préparation, 3.

$C_{13}H_{18}O_7$. Salicine. *H. ter Meulen*. Dédoublement par l'émulsine en présence de divers sucres, 454.

13. III.

$C_{13}H_{10}OCl_2$. 4. 4'. Dichlorobenzhydrol. *P. J. Montagne*. Préparation, 114. Acétate, 117.

$C_{13}H_{11}O_6Az_3$. 3. Oxy. 6. méthoxy. 2. 4. dinitrodiphénylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 318.

Groupe C_{14}.

14. III.

$C_{14}H_{13}O_5Az_3$. Anilidodinitrophénétol ($OC_2H_5 . AzHC_6H_5 . AzO_2 . AzO_2 = 1. 2. 3. 5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_{14}H_{13}O_6Az_3$. 3. 6. Diméthoxy. 2. 4. dinitrodiphénylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 317.

4. 5. Diméthoxy. 2. 6. dinitrodiphénylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 318.

$C_{14}H_{17}O_6Az$. Indican. *H. ter Meulen*. Préparation, 468. Dédoublement, en présence de divers sucres, par l'enzyme contenu dans les feuilles de Polygonum tinctorium, 471.

Groupe C_{15}.

15. I.

$C_{15}H_{24}$. Dilemène. *A. W. K. de Jong*. Préparation, 311.

15. II.

$C_{15}H_{14}O$. 4. 4'. Diméthylbenzophénone. *J. Boeseken*. Préparation, 4.

$C_{15}H_{14}Cl_2$. Dichlorure de diméthylbenzophénone. *J. Boeseken*. Préparation, 4.

$C_{15}H_{16}O_9$. Esculine. *H. ter Meulen*. Dédoublement par l'émulsine en présence de divers sucres, 463.

15. III.

$C_{15}H_{20}O_6Az_4$. Picryltétraméthylpipéridine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 414.

Groupe C_{16}.

16. II.

$C_{16}H_{14}O_2$. Oxyméthyl-benzalacétophénone. *C. H. Sluiter*. Préparation, 370.

$C_{16}H_{22}O_8$. Coniférine. *H. ter Meulen*. Dédoublement par l'émulsine en présence de divers sucres, 466.

16. III.

$C_{16}H_{23}OAz$. Benzoyltétraméthylpipéridine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. 414.

Groupe C_{17}.

17. II.

$C_{17}H_{16}O_2$. Oxyéthyl-benzalacétophénone., *C. H. Sluiter*. Préparation de deux stéréoisomères, 369.

Dibenzoyl-éthylméthane. *C. H. Sluiter*. Préparation, 370.

$C_{17}H_{18}O$. 1. 3. 1'. 3'. Tétraméthylbenzophénone. *J. Boeseken*. Préparation, 4.

Groupe C_{19}.

19. II.

$C_{19}H_{13}Cl_3$. 4. 4'. 4''. Trichlorotriphénylméthane. *P. J. Montagne*. Préparation, 122 et 130. Examen cristallographique, 123 et 131.

$C_{19}H_{15}Cl$. Chlorure de triphénylméthane. *J Boeseken*. Préparation, 210.

$C_{19}H_{19}Az_3$. 4. 4'. 4''. Triaminotriphénylméthane. *P. J. Montagne*. Préparation, 128.

19. III.

$C_{19}H_{13}O_6Az_3$. 4. 4'. 4''. Trinitrotriphénylméthane. *P. J. Montagne*. Préparation, 125.

$C_{19}H_{13}O_7Az_3$. 4. 4'. 4''. Trinitrotriphénylcarbinol. *P. J. Montagne*. Préparation, 127. Examen cristallographique, 128.

Groupe C_{20}.

20. III.

$C_{20}H_{27}O_{11}Az$. Amygdaline. *H. ter Meulen*. Dédoublement par l'émulsine en présence de divers sucres, 454.

Groupe C_{21}.

21. II.

$C_{21}H_{18}S_3$. Trithiobenzaldéhyde. *J. F. Suyver*. Préparation des isomères α et β, 397. Transformation de la modification α en son isomère β, 399.

Groupe C_{26}.

26. III.

$C_{26}H_{16}OCl_4$. 4. 4'. 4''. 4'''. Tétrachlorobenzopinacoline. *P. J. Montagne*. Préparation, 121. Dédoublement, 122.

$C_{26}H_{18}O_2Cl_4$. 4. 4'. 4''. 4'''. Tétrachlorobenzopinacone. *P. J. Montagne*. Préparation, 118. Dédoublement, 118.

Groupe C_{34}.

34. II.

$C_{34}H_{42}O_{20}$. Xanthorhamnine. *H. ter Meulen*. Dédoublement par la rhamninase en présence de divers sucres, 449.

Tome XXV (2e Série T. 10). N°. 1.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

ET DE LA

BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT,
S. HOOGEWERFF, E. MULDER,
G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
L. HENRY, W. SPRING et P. VAN ROMBURGH.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, Ed. BOURGEOIS, P. HENRY, A. JORISSEN
et J. KRUTWIG.

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur
1906

Ce **Recueil** comprend les mémoires et communications présentés à la Rédaction et une analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés autre part par des Néerlandais et des Belges.

Il paraît à des époques indéterminées en numéros de longueurs différentes.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'Etranger. (A Leipsic chez M. F. Volckmar.)

A partir du cinquième tome le prix a été fixé à fl. 6.— (Rm. 10.50) l'année.

Les auteurs ont droit à 50 tirés à part de leurs mémoires

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

et de la Belgique.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS ET DE LA BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
L. HENRY. W. SPRING et P. VAN ROMBURGH.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, E. BOURGEOIS, P. HENRY,
A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

TOME XXV.
(2e Série T. X.)

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur
1906.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Analyse des alcaloïdes du coca de Java,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

M. W. GARSED [1]) a publié deux méthodes différentes pour la détermination des alcaloïdes dans la cocaïne brute. La première consiste dans l'oxydation d'un poids donné en solution acide par le permanganate de potassium. Les isatropylcocaïne et cocaïne ne sont pas oxydées, tandis que la cinnamylcocaïne est transformée. La quantité de cette base dans l'échantillon est donnée par la différence entre le poids primitif et celui des alcaloïdes non transformés. Il est évident que cette méthode ne saurait être exacte, car il est fort possible que la quantité oxydée ne correspond pas seulement à la cinnamylcocaïne. Dans la seconde méthode les alcaloïdes sont saponifiés, et l'acide cinnamique déterminé par la quantité de brome qu'il peut fixer. M. GARSED dit qu'une molécule d'acide cinnamique se combine avec $2^1/_2$ atomes de brome. Cela dépend du dissolvant, comme l'indiquent les déterminations suivantes. En travaillant en solution tétrachlorocarbonique, l'acide cinnamique s'unit avec 2 atomes de brome. Une détermination

[1]) Chem. Centralblatt 1904 I p. 761.

par la méthode de PARKER Mc. ILHINEY [1]) montrait que 0.3701 gr. de brome s'unissent à 0.3415 gr. d'acide cinnamique; de même 0.2710 gr. de brome à 0.2684 gr. Trouvé Br additionné: 108.4, 109.8 %; calculé pour 2 Br: 107.6 %.

Quand l'acide cinnamique est dissout par échauffement au réfrigérant ascendant dans de l'acide chlorhydrique fort (± 25 %), et qu'on ajoute, après refroidissement, du brome en excès en solution chlorhydrique, l'acide s'unit de même avec deux atomes de brome. Après 48 heures de repos dans un lieu obscur, 110 et 109.4 % de brome ont été additionnés. En solution aqueuse le dosage donna pour résultat, que 141.— % de brome avaient été additionnés. Les résultats d'une recherche de cette réaction seront communiqués sous peu.

Peut-être que M. GARSED a travaillé en solution aqueuse; le résumé du Chem. Centralbl. n'est pas complet.

Comme la valeur du coca de Java réside surtout dans sa teneur en ecgonine, il faut, outre les acides, doser cette base.

Les alcaloïdes bruts retirés du coca de Java se composent des corps suivants d'après les recherches de divers savants:

Cocaïne = éther méthylique de la benzoylecgonine,

cinnamylcocaïnes (norm., iso et allo) = éthers méthyliques des cinnamylecgonines,

isatropylcocaïnes (γ. δ. ε) = éthers méthyliqnes des isatropylecgonines,

benzoylpseudotropine,

hygrine.

Ces deux derniers alcaloïdes sont en petite quantité.

Si nous faisons abstraction de l'hygrine, tous ces corps ont la propriété de se dédoubler à chaud par l'action des alcalis et des acides, et de donner les bases: ecgonine et pseudotropine, et les acides benzoïque, cinnamiques (norm.,

---

[1]) H. MEYER, Analyse und Konstitutionsermittelung org. Verb. 1903, p. 655.

allo, iso) et isatropiques (γ. δ. ε.). Pour cette opération j'ai donné la préférence à la baryte caustique, qui a l'avantage de permettre la constatation de la décomposition complète et d'être facilement éliminée ensuite.

Les échantillons pouvant contenir de l'eau et des impuretés, il convient de doser celles-ci préalablement. Ce dosage s'opère de la façon suivante.

Dosage de l'eau: Environ 1 gr. d'alcaloïdes est mis dans un ballon et séché au bain-marie dans un courant d'air, comme je l'ai indiqué pour le dosage des alcaloïdes dans les feuilles.

Dosage des impuretés: On ajoute 30 c.c. de baryte (0.3 n.), et l'on chauffe au réfrigérant ascendant jusqu'à disparition des alcaloïdes, soit de 2 à 3 h. La solution refroidie est décantée sur un filtre pesé et séché à 100°; on lave quelques fois par décantation. Il reste dans le ballon des impuretés, du carbonate de baryum, du δ-isatropate de baryte et une petite quantité des alcaloïdes non décomposés. On y ajoute de l'acide chlorhydrique dilué, on laisse agir quelque temps et verse sur le filtre. Celui-ci est lavé à l'eau chaude, séché à 100° et pesé: impuretés.

Dosage de l'acide δ-isatropique. La solution chlorhydrique est agitée trois fois avec de l'éther et, après distillation de l'éther dans un ballon taré dans un courant d'air, on obtient la quantité de l'acide δ-isatropique.

Dosage de la quantité des alcaloïdes non décomposés. La solution chlorhydrique, additionnée d'un excès d'ammoniaque, est épuisée par l'éther. Après distillation de l'éther et séchage on pèse les alcaloïdes non décomposés.

Dosage des acides benzoïque, (norm., iso et allo) cinnamiques et ε-isatroqique. La solution barytique obtenue plus haut est acidifiée par 12 c.c. d'acide sulfurique normal et agitée 3 fois avec 50 c.c. d'éther. La solution éthérée est agitée avec 20 c.c. de baryte (0.3 n.), puis avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus

alcaline. La solution des sels de baryum est chauffée pour chasser l'éther, et l'excès de baryte neutralisée en dirigeant un courant de bioxyde de carbone pur dans la solution refroidie (le bioxyde de carbone est obtenu par l'action de l'acide sulfurique dilué sur le bicarbonate de sodium, et en filtrant le gaz sur un tampon de ouate imprégnée de carbonate de sodium, comme l'indique de VISSER [1])). On chauffe quelques instants au réfrigérant ascendant pour chasser l'excès de bioxyde de carbone. Après refroidissement on filtre et l'on évapore à siccité. Les sels sont repris par l'eau et la solution filtrée est évaporée, le résidu séché de 110—120° et pesé: sels de baryum anhydres des acides benzoïque, cinnamiques et ε-isatropique. Ces sels dissous dans l'eau sont décomposés à froid par 2—3 c.c. d'acide chlorhydrique fort. Après quelques heures on filtre sur un filtre taré, séché à 100°, et lave celui-ci quelques fois avec de l'eau chaude, on sèche et pèse. On doit déterminer le point de fusion des cristaux qui restent, parce que l'acide cinnamique se dissout aussi difficilement; cet acide peut donc se trouver aussi sur le filtre. On obtient ainsi la quantité de l'acide ε-isatropique, qui est très difficilement soluble dans l'eau chaude. Dans le filtratum la quantité des acides cinnamiques est déterminée par la quantité de brome avec laquelle ils peuvent s'unir. Pour effectuer ce dosage on ajoute à la liqueur un excès d'eau de baryte et l'on évapore à siccité au bain-marie. On introduit ensuite le résidu dans un ballon avec de l'acide chlorhydrique fort, et l'on ajoute le brome en solution tétrachlorocarbonique ou chlorhydrique. Après vingt-quatre heures on détermine la quantité de brome non additionnée. La quantité d'acide benzoïque se trouve par le calcul.

Dosage des bases et de l'acide γ-isatropique. A la solution sulfurique épuisée par l'éther on ajoute 20 c.c. de baryte (0.3 n). On fait passer un courant de bioxyde de

---

[1]) Ce Rec. XX, p. 391.

carbone dans le liquide alcalin, on chauffe, filtre et évapore partiellement. Ensuite l'on ajoute de l'acide chlorhydrique; après refroidissement l'acide γ-isatropique est filtré, lavé, séché et pesé. Le filtratum est évaporé, séché de 110—120° et pesé. Le résidu se compose des chlorhydrates d'ecgonine, de pseudotropine et de baryum. La baryte est dosée par l'acide sulfurique, et la pseudotropine extraite par le chloroforme dans le liquide filtré, rendu alcalin par la soude caustique. Le résidu de la distillation du chloroforme, séché et pesé, représente la pseudotropine. La quantité d'ecgonine se trouve ensuite par le calcul.

Il est nécessaire de s'assurer que les solutions employées ne donnent pas de résidus au traitement, et, le cas échéant, d'appliquer une correction.

Voici quelques exemples:

20 c.c. de baryte, après traitement par le bioxyde de carbone, filtration, évaporation, dissolution du résidu, filtration et évaporation, ont donné un résidu de 0.0045 gr.

12 c.c. d'acide sulfurique normal, mélangés avec 60 c.c. de baryte, donnèrent, traités comme nous venons de le dire, un résidu de 0.0050 gr.

I 0.6125 gr. de cocaïne donnèrent 0.3875 gr. de benzoate de baryum, après correction 0.3830 gr., et 0.4725 gr. de chlorhydrates d'ecgonine et de baryum. Ce dernier mélange donna 0.0280 gr. $BaSO_4$ soit 0.0250 gr. $BaCl_2$. On a donc 0.4430 gr. de chlorhydrate d'ecgonine.

II 0.5770 gr. de cinnamylcocaïne donnèrent 0.3875 gr. de cinnamate de baryum, soit après correction 0.3830 gr., et 0.4145 gr. de chlorhydrates d'ecgonine et de baryum. Ce mélange donna 0.0270 gr. $BaSO_4$. D'où 0.3855 gr. de chlorhydrate d'ecgonine.

	Trouvé		Calculé	
	I	II	I	II
Acide benzoïque	40.3		40.2	
Acide cinnamique		45.6		45.0
Ecgonine	60.4	55.8	61.1	56.2

Un échantillon d'alcaloïdes retirés des feuilles de coca par extraction au pétrole et précipitation de la solution chlorhydrique par l'ammoniaqne (ne renfermant donc pas de benzoylpseudotropine, puisque celle-ci est soluble dans l'ammoniaque), donna les chiffres suivants:

	I 0.9965	II 1.0270
eau	0.0265	0.0250
impuretés	0.0050	0.0030
acide δ-isatropique	0.0060	0.0070
alcaloïdes non décomposés	0.0060	0.0130
sels de baryum	0.6065	0.6260
acide ϵ-isatropique	—	—
acide γ-isatropique	—	—
brome additionné	0.2886	0.2927

D'où l'on calcule

eau	2.66	2.44
impuretés	0.50	0.29
cocaïne	32.63	33.84
cinnamylcocaïne	60.21	59.65
δ-isatropylcocaïne	1.34	1.53
	97.34	97.75

La quantité d'ecgonine fut aussi déterminée:

	I	II
chlorhydrates d'ecgonine et de baryum	0.6900	0.7120
sulfate de baryum	0.0460	0.0460

d'où

	Trouvé		Calculé pour le mélange ci-dessus	
	I	II	I	II
ecgonine	54.73	55.27	54.53	54.76.

Buitenzorg, Juillet 1905.

L'action du brome sur la cocaïne,

PAR M. A. W. K. DE JONG.

Quand on mélange des solutions tétrachlorocarboniques de brome et de cocaïne, il se forme après quelques moments une huile orangée qui, agitée avec de l'eau, cristallise lentement. La présence d'acide bromhydrique dans la solution du brome est nécessaire pour la formation de ce composé, comme il suit de l'analyse. Ces cristaux sont solubles dans l'acétate d'éthyle, insolubles dans l'eau et l'éther, peu solubles dans le tétrachlorure de carbone. Ils diminuent de volume à 75° et fondent à 85°.

0.3040 gr. donnèrent 0.4295 gr. CO_2 et 0.1240 gr. H_2O.
0.1695 gr. „ selon la méthode de CARIUS 0.1655 gr. AgBr.
0.1405 gr. de même 0.1335 gr. AgBr.

Trouvé: C 38.52; H 4.54; Br 41.50, 40.30.

Calculé pour $C_{17}H_{21}O_4Az . HBr . Br_2$: C 37.39; H 4.05; Br 43.99.

Le corps perd facilement du brome. Par échauffement avec de l'eau il se dissout lentement, le brome se dégage et il reste du bromhydrate de cocaïne.

En solution aqueuse ce sel se forme aussi. M. H. SIEMSSEN [1]) a communiqué que l'eau saturée de brome est un bon réactif pour les sels de cocaïne. Comme on voit des analyses, la présence de l'acide bromhydrique est nécessaire, et on peut facilement constater que l'addition de cet acide augmente la sensibilité de la réaction.

La cinnamylcocaïne et peut-être aussi les autres dérivés de l'ecgonine donnent la même réaction.

Buitenzorg, Octobre 1905.

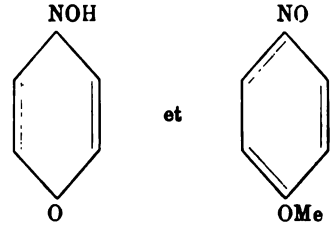
---

[1]) Chem. Centralblatt. 1904 I, p. 58 et 612.

Nitrosophénol ou quinone-oxime,

PAR *M.* C. H. SLUITER.

M. JULIUS SCHMIDT dit dans sa monographie sur les corps nitrosés [1]: „Wahrscheinlich kommt den freien Nitrosoverbindungen die Chinonoximformel zu, während die Salze sich von den Nitrosophenolen ableiten", ce qui s'exprime par ces formules:



Il me semble que c'est l'opinion de la plupart des auteurs qui ont étudié ce chapitre. Comme les faits connus indiquent à mon avis, qu'il s'agit ici plutôt du contraire, j'ai fait quelques expériences, qui confirment mes suppositions. D'abord je vais récapituler quelques considérations qui ont rapport à la question.

Comme le nitrosophénol est un acide assez fort, les synthèses dans un milieu ionisant ne peuvent donner d'indications pareilles à celles d'autres milieux. De la

[1]) Vorträge von F. B. AHRENS Bnd. VIII, p. 35.

première catégorie on connaît deux cas. M. H. Goldschmidt [1]) a préparé l'acide libre en partant de la quinone et du chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aqueuse. M. A. Baeyer [2]) prépara le sel en traitant une solution alcaline de nitrosodiméthylaniline avec la vapeur d'eau. En acceptant qu'une transposition d'un atome d'hydrogène n'ait pas lieu, ces deux synthèses confirmeraient l'opinion de M. J. Schmidt: que l'acide libre est une oxime et que le sel est un corps nitrosé. D'autre part on connaît une synthèse qui a lieu dans un milieu non ionisant, et qui milite en faveur de l'opinion contraire. M. J. L. Bridge [3]) prépara les éthers de la quinone-oxime par l'action des alkyles iodés sur une suspension d'un sel du nitrosophénol dans l'éther absolu. Cette synthèse indiquerait donc que le sel est un dérivé d'une oxime:

$$O : C_6H_4 : NOK + JC_2H_5 = O : C_6H_4 : NOC_2H_5 + KJ.$$

Aussi M. O. Fischer [4]) a obtenu la nitrosaniline, corps qui doit être considéré selon ses propriétés connues comme un véritable corps nitrosé, par l'échauffement du nitrosophénol avec des sels d'ammonium, tous deux à l'état solide:

$$NO . C_6H_4 . OH + NH_4Cl = NO . C_6H_4 . NH_2 + H_2O + HCl.$$

L'ionisation sera très faible, ou presque nulle au commencement, de sorte que le nitrosophénol se conduit ici comme un véritable corps nitrosé.

La différence de couleur de l'acide libre et des sels mène à la même conclusion. Le nitrosophénol est un corps jaunâtre ou presque blanc. Je l'ai obtenu très pur par précipitation du sel d'ammonium en solution éthérique absolue. Les cristaux verts et instables à l'air furent transportés

---

[1]) Ber. **17**, 213.
[2]) Ber. **6**, 963.
[3]) L. Ann. **277**, 79.
[4]) L. Ann. **286**, 145. Ber. **20**, 2475.

rapidement sur de l'acide sulfurique dans un exsiccateur, qui fut évacué. Le lendemain toute l'ammoniaque avait été absorbée et le nitrosophénol restant formait des cristaux blancs. La couleur des solutions dans les milieux dissociants, comme l'eau, l'alcool et l'éther, était verte, et dans d'autres milieux, comme le benzène, le sulfure de carbone et le chloroforme, la solution était plus jaunâtre. On observe la même chose pour les autres corps nitrosés aromatiques, qui sont blancs à l'état bimoléculaire et verts à l'état monomoléculaire.

Quant à la couleur des sels, les opinions émises dans la littérature ne sont pas unanimes. M. E. TER MEER [1]) mentionne le sel potassique comme précipité vert, qu'on obtient dans la solution éthérique avec de l'alcoolate de potassium. Cependant M. A. HANTZSCH [2]) le décrit comme une poudre rouge, qu'il obtient par l'échauffement à 100° de l'alcoolate. En effet j'ai pu constater que le sel vert de M. TER MEER devient rouge à 100° et qu'il garde cette couleur, après le refroidissement, à l'air sec. Mais à l'air humide il reprend dans quelques jours la couleur verte avec un accroissement de poids qui correspond à une molécule d'eau. Je ne pus constater non plus d'alcool dans le précipité vert, en tâchant de transformer le premier en iodoforme. Par conséquent il faut conclure que le sel potassique anhydre est rouge, tandis que le monohydrate est vert. D'accord avec cette supposition la plupart des sels d'oxime sont rouges, tandis que les hydrates solides ont souvent la couleur des ions — la solution aqueuse fortement diluée du sel est jaune-verdâtre.

Enfin quelques déterminations du poids moléculaire par la méthode ébullioscopique dans le benzène et l'éther confirmèrent mes suppositions sur la structure du nitrosophénol. Comme la couleur de la solution dans le benzène était plus jaune que celle dans l'éther, je m'attendais à trouver que

---

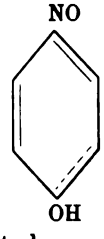
[1]) Ber. 8, 622.
[2]) Ber. 32, 3101.

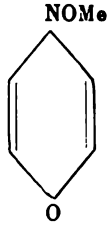
le poids moléculaire serait plus élevé dans le benzène. Aussi devait-il s'accroître avec la concentration, s'il se conduisait comme les autres corps nitrosés. Voici les résultats:

Benzène	Conc. 0 174 %	M = 145		Ether	Conc. 0.280 %	M = 121
	„ 0.353 %	M = 152			„ 1.128 %	M = 122
	„ 0.752 %	M = 182			„ 1.606 %	M = 118

Calculé M = 123.

Dans une solution de benzène saturée 50 % du nitrosophénol sont dimoléculaires, tandis que dans une solution éthérique, de différentes concentrations, il est toujours monomoléculaire.

Ce résultat s'accorde avec mon opinion que le nitrosophénol est un véritable corps nitrosé et, parce que M. A. Hantzsch [1]) a montré qu'il est un acide pseudique, les formules: 

et 

expriment les réactions de ce corps et de ses sels.

Leipzic, Juillet 1905.

Lab. Chim. du Prof. Hantzsch.

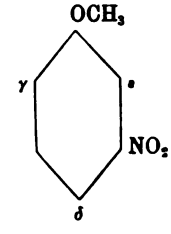
---

[1]) Ber. 35, 1001.

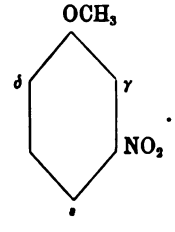
Sur la structure des dinitranisols,

PAR *M.* H. VERMEULEN [1]).

M. le professeur A. F. HOLLEMAN [2]) a donné, il y a quelques années, une règle pour déterminer les places où entrera un nouveau substituant dans le noyau benzénique disubstitué. Plus tard [3]) par l'analyse exacte du produit de la nitration du métanitranisol ce savant a démontré, que sa règle ne peut être appliquée dans ce cas, si l'on admet pour les dinitranisols γ, δ et ε la structure



indiquée par HENRIQUES [4]), tandis qu'elle servirait à exprimer ce qui est observé, si les dinitranisols isomères avaient la structure



---

[1]) Voir la thèse de doctorat, Groningue, Février 1905.

[2]) R. **20**, 229.

[3]) R. **22**, 263.

[4]) A. **215**, 336.

C'est pourquoi j'ai entrepris, sur l'invitation de M. Holleman, de déterminer de nouveau la constitution de ces corps.

Dans ce but j'ai examiné l'action du méthylate de sodium et du sulfhydrate d'ammonium (comme agent réducteur) sur les dinitranisols isomères; le résultat de mes recherches confirme les résultats de Henriques. Pour les réactions nommées j'avais besoin de quantités assez considérables des dinitranisols. Je décrirai donc d'abord le mode de préparation de ces corps, qui était susceptible d'améliorations sur quelques points; ensuite je décrirai les produits résultant de ces réactions, et le mode de préparation des substances dont j'avais besoin pour l'identification de ces corps.

I. *Préparation des dinitranisols.*

1. α (= 1. 2. 4) dinitranisol (OCH_3 sur 1).

Ce corps résulte de l'action de la potasse caustique sur le dinitrochlorobenzène 1. 2. 4. (Cl sur 1) en solution méthylalcoolique.

On ajoute par petites portions une solution de 3.5 gr. de potasse caustique (de 80 %) dans un peu d'eau à la solution chaude de 10.1 gr. de dinitrochlorobenzène dans l'alcool méthylique. Le liquide, qui se colore en rouge, dépose presque entièrement l'anisol pendant le refroidissement. Après lavage à l'eau il suffit de le recristalliser une ou deux fois dans l'alcool pour l'obtenir pur.

2. β (= 1. 2. 6) dinitranisol (OCH_3 sur 1).

Cette combinaison fut isolée du produit de la nitration de l'orthonitranisol d'après la recette de M. Holleman [1]).

---

[1]) R. **21**, 440.

3. γ (= 1. 3. 6), δ (= 1. 3. 4) et ε (= 1. 2. 3) dinitranisol (OCH_3 sur 1).

J'ai obtenu ces corps par deux voies différentes:

a. Nitration du métanitrophénol et méthylation des dinitrophénols obtenus.

b. Méthylation du métanitrophénol et nitration du méta nitranisol.

Préparation et nitration du métanitrophénol.

J'ai suivi les recettes de M. Holleman [1]). C'est seulement la méthode de séparation des dinitrophénols isomères que j'ai modifiée dans quelques détails, donnant ainsi ces corps à un état plus pur.

En opérant d'après la méthode indiquée par le chimiste sus-dit, il reste à la fin des liqueurs-mères acétiques, qui contiennent, sauf les trois isomères, presque tous les produits résineux qui se sont formés par la nitration du métanitrophénol.

J'ai constaté qu'on peut aisément éloigner la résine en opérant de la façon suivante. Les liqueurs-mères sont évaporées à sec. On dissout le résidu dans un petit excès de benzène bouillant et l'on ajoute, en chauffant sur le bain-marie, de l'éther de pétrole tant qu'on ne voit pas encore se déposer de cristaux contre les parois du matras. Une masse de couleur brun foncé s'est alors précipitée. Elle contient sauf un peu de dinitrophénol presque la totalité de la résine.

La solution benzénique est soumise à la distillation et le résidu, de couleur à peu près blanche, peut être traité de la manière décrite par M. Holleman.

Comme on obtient ainsi les dinitrophénols à un état très pur, il est recommandable de purifier le produit de nitration du métanitrophénol de cette manière, après avoir éloigné l'isomère γ par de l'alcool. La purification qui est pénible est alors beaucoup plus expéditive.

Méthylation des dinitrophénols.

Cette opération se produit très facilement à l'aide du

---

[1]) R. 21, 434 et suiv.

sulfate diméthylique. En chauffant légèrement on dissout le dinitrophénol dans la quantité correspondante de soude caustique aqueuse 5 N; on ajoute du sulfate diméthylique en léger excès et l'on agite fortement. Dans quelques minutes l'anisol s'est séparé en quantité presque théorique. On l'essore, on le lave à l'eau et on le fait cristalliser.

Je n'ai pas réussi à méthyler le dinitrophénol γ de cette manière: il se forme un produit résineux incristallisable. J'ai pu cependant conduire l'opération à bonne fin en chauffant au bain-marie le sel de potasse du dinitrophénol γ avec un excès (2 à 3 mol.) de sulfate diméthylique, sans y ajouter de dissolvant. De même que dans la préparation des dinitranisols δ et ε, le rendement est alors quantitatif.

Le sulfate diméthylique employé dans cette recherche provenait de la maison De Haën à Seelze; il fut lavé avec une lessive diluée de bicarbonate de soude. Séché par le sulfate anhydre de sodium, il se présenta comme un liquide incolore ayant une faible odeur. Le sulfate, employé sans avoir subi cette purification, ne donne que des rendements faibles.

Préparation et nitration du métanitranisol.

7 gr. de métanitrophénol pur, en dissolution dans 28 c.c. de soude caustique aqueuse (2.5 N), ont été fortement agités avec 10 c.c. de sulfate diméthylique. Au bout de quelques minutes l'anisol se dépose. Il peut être gagné par extraction avec de l'éther.

La solution éthérique, soumise à l'évaporation, donne le métanitranisol à l'état de pureté, fondant à 38°. Le rendement est quantitatif. En utilisant du métanitrophénol impur on peut purifier le métanitranisol obtenu par une distillation dans le vide.

La nitration du métanitranisol et la séparation des dinitranisols ont été exécutées d'après la recette de M. Holleman [1]).

---

[1]) R. 22, 271 et suiv.

Dans cette nitration l'isomère δ ne se forme qu'en fort petite quantité, tandis que le dinitrophénol δ est le produit principal de la nitration du métanitrophénol. C'est seulement pour gagner cet isomère que j'ai entrepris la préparation des dinitrophénols.

4. ϑ (= 1. 3. 5) dinitranisol (OCH_3 sur 1).

En ajoutant à la solution chaude de 106 gr. de trinitrobenzène dans de l'alcool méthylique (700 c.c. environ), une solution chaude de 12 à 13 gr. de sodium dans 300 c.c. de cet alcool, on obtient un liquide d'une couleur rouge extrêmement intense, d'où, en refroidissant, se précipitent de longues aiguilles. C'est l'anisol cherché. On essore, on lave à l'eau et on fait cristalliser.

Rendement 85 grammes.

II. *Réduction des dinitranisols.*

J'ai d'abord suivi le chemin indiqué par M. Gattermann [1]) pour la réduction partielle du métadinitrobenzène. Mais, après quelques expériences, je me suis aperçu qu'on obtient de meilleurs rendements en réduisant la solution alcoolique des dinitranisols par la quantité théoriquement nécessaire de sulfhydrate d'ammonium.

Par cette voie j'ai pu convertir un groupement NO_2 en NH_2 dans les dinitranisols α, γ et ϑ.

L'action du sulfhydrate d'ammonium sur les isomères β, δ et ε a donné naissance à une résine dont je n'ai pu extraire aucun corps défini.

Voici quelques détails au sujet de la réduction des isomères α, γ et ϑ.

---

[1]) Praxis des org. Chemikers, 6e Ed., p. 182.

1. Réduction du dinitranisol α.

On dissout 19.8 gr. de l'anisol dans 120 c.c. d'alcool chaud, on refroidit rapidement et l'on ajoute 20 c.c. d'ammoniaque forte. Dans ce mélange on envoie un courant d'hydrogène sulfuré, le matras étant placé dans de l'eau glacée. L'anisol qui s'est séparé par le refroidissement se dissout, tandis que le liquide se colore en rouge intense. Après absorption de la quantité de gaz, théoriquement nécessaire pour la réduction d'un groupement NO_2, le liquide est versé dans un cristallisoir à large surface et on le laisse s'évaporer à l'air libre. Bientôt il se dépose des cristaux. Recueillis le lendemain et lavés avec de l'alcool ils sont portés dans de l'alcool bouillant. Tout se dissout excepté le soufre. En refroidissant, la solution dépose des cristaux rouges, qui renferment encore un peu de soufre. On les dissout dans de l'acide chlorhydrique bouillant. L'introduction d'ammoniaque dans la solution filtrée y détermine un précipité abondant du produit de réduction pur. Cristallisé dans l'alcool il se présente sous forme d'aiguilles rouges, p. d. f. 118°.

Le dosage d'azote a fourni 16.7 %; la formule $C_7H_8O_3N_2$ des méthoxynitranilines en demande 16.7 %.

0.150 gr. ont donné 21.9 c.c. d'azote à 18° et 753 m.m.

C'est donc une méthoxynitraniline.

On laisse les liqueurs-mères s'évaporer spontanément à l'air libre. En traitant le résidu noir à froid avec de l'acide chlorhydrique, la méthoxynitraniline se dissout. On la précipite par l'addition d'ammoniaque. Pour l'obtenir à l'état de pureté j'ai dû répéter ces opérations plusieurs fois. Pour 100 gr. d'anisol le rendement est de 48 gr. de méthoxynitraniline pure. Pour déterminer la constitution de ce corps, j'en ai éliminé le groupe NH_2. Dans ce but j'ai ajouté à la solution de 5 gr. de ce corps, dans 50 c.c. d'alcool absolu, 2.5 gr. de nitrite de sodium et ensuite, en petites quantités, 3.5 c.c. d'acide sulfurique concentré. En chauf-

LIBRARY OF THE

fant sur le bain-marie au réfrigérant ascendant le dégagement d'azote ne tarde pas à se manifester. Le liquide restant est distillé dans un courant de vapeur. Le distillatum contient alors le paranitranisol. Or le dinitranisol α a la constitution $C_6H_3 . OCH_3 . (NO_2)_2$ 1. 2. 4, en se formant non seulement par la nitration de l'orthonitranisol, mais aussi du paranitranisol.

Il s'en suit que la constitution de la méthoxynitraniline est $C_6H_3 . OCH_3 . NH_2 . NO_2$ 1. 2. 4.

Cette substance est extrêmement soluble dans l'acétone, très soluble dans l'acide acétique glacial, l'acétate d'éthyle, l'alcool et le benzène bouillant. Elle est peu soluble dans l'eau et à peu près insoluble dans la ligroïne.

Elle a été décrite par Cahours [1]), par M.M. Meldola, Woolcott et Wray [2]) et par M. Freiss [3]).

Le dérivé acétylé de ce corps s'obtient de la manière suivante. Dans un mortier on mêle à la méthoxynitraniline un peu d'acide acétique glacial. On ajoute en travaillant toujours avec le pilon un petit excès d'anhydride acétique. Bientôt la masse rouge passe au jaune clair et le produit cherché se sépare. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune clair, p. d. f. 174—175° (Voir page 19):

Analyse: 0.150 gr. ont donné 17.3 c.c. d'azote à 16° et 750 m.m.
Trouvé: N 13.3 %;
Calculé pour $C_9H_{10}O_4N_2$: 13.3 %.

Ce composé est peu soluble dans le benzène et l'eau, insoluble dans la ligroïne.

2. Réduction du dinitranisol γ.

Cette opération a été faite de la même manière que la réduction de l'isomère α. J'ai obtenu un corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune clair, p. d. f. 139—140°.

---

[1]) A. **74**, 301.
[2]) Soc. **69**, 1330.
[3]) C. 1898, II, 950.

Le dosage d'azote a démontré que c'est encore une méthoxynitraniline:

0.150 gr. ont donné 21.0 c.c. d'azote à 10° et 748 m.m.
Trouvé: 16.5 % N;
Calculé pour $C_7H_8O_3N_2$: 16.7 %.

Le rendement, en partant de 10 gr. d'anisol, est d'environ 6 gr. en produit pur. En éliminant le groupe NH_2 (voir pour l'exécution p. 17) on obtient le métanitranisol. De cette réaction on ne peut donc tirer aucune conclusion concernant la structure de la méthoxynitraniline, l'isomère γ prenant naissance par la nitration du m. nitranisol. Pour démontrer cette structure j'ai alors tenté de remplacer le groupe NH_2 par OH, mais après plusieurs essais j'ai dû renoncer à cette voie. Je suis enfin arrivé à mon but de la façon suivante.

5 gr. d'orthoacétaniside ont été portés par petites portions à la température ordinaire dans 28 c.c. d'acide nitrique, poids spéc. 1.4. En agitant fortement tout se dissout. Après quelques moments le tout est versé dans l'eau. Le produit nitré se dépose; on essore et on lave à l'eau jusqu'à disparition de la réaction acide. Le poids du produit obtenu est de 6 gr.; le rendement approche donc de l'intégralité. M.M. Meldola, Woolcott et Wray et M. Freiss (l.c.) ont déjà fait voir que le produit de nitration est un mélange de deux isomères.

Après plusieurs cristallisations dans un excès d'acétate éthylique ou de benzène j'ai réussi à isoler les deux isomères à l'état de pureté. L'un de ces corps est identique au méthoxy-1-acétamido-2-nitro-4-benzène, p. d. f. 174—175° (Cf. p. 18). Le second isomère, p. d. f. 153—154°, a été identifié avec le dérivé acétylé du produit de réduction du dinitranisol γ, qui s'obtient à l'aide de l'anhydride acétique (pour l'exécution voir p. 18).

Dosage d'azote: 0.150 gr. ont donné 17.3 c.c. d'azote à 16° et 752 m.m.
Trouvé: N 13.3 %;
Calculé pour $C_9H_{10}O_4N_2$: 13.3 %.

Il s'en suit que dans la méthoxynitraniline p. d. f. 139—140° le groupe NH_2 occupe la place ortho par rapport au groupe OCH_3; la constitution de cette aniline est donc $C_6H_3 . OCH_3 . NH_2 . NO_2$ 1. 2. 5.

Le dérivé acétylé cristallise dans l'acétate éthylique en cristaux jaune clair de forme hexaédrique; il est soluble dans le benzène et l'alcool bouillants, insoluble dans la ligroïne.

Voici encore quelques détails au sujet de la préparation de l'ortho-acétaniside.

15.3 Gr. d'orthonitranisol, provenant de la maison De Haën à Seelze, sont mis en contact avec 75 c c. d'acide chlorhydrique de 1.19 p. spéc. et 32 c.c. d'eau. On introduit en petites quantités 39 gr. d'étain pulvérisé. L'étain étant dissous, on ajoute de la soude caustique jusqu'à réaction alcaline.

On distille dans un courant de vapeur et l'on gagne l'ortho-anisidine par extraction du distillatum avec de l'éther. Lavée avec une solution diluée de potasse caustique pour éloigner un peu d'amidophénol, et désséchée à l'aide de Na_2SO_4, la solution éthérique a été soumise à la distillation. Après évaporation de l'éther l'anisidine passe à 216—217°. Le rendement est de 7 grammes.

Pour acétyler ce corps je l'ai dissous dans un petit excès d'un mélange d'acide acétique glacial et de son anhydride, contenant 66 % de ce dernier. Le liquide, qui s'échauffe considérablement, est versé dans l'eau. Bientôt l'acétaniside se sépare en lames blanches.

3. Réduction du dinitranisol ϑ.

En opérant de la même manière que pour la réduction des isomères α et γ, on obtient la méthoxynitraniline 1. 3. 5, cristallisant dans l'alcool en aiguilles orangées, p. d. f. 120° (M. Blanksma [1]) donne 118°).

---

[1]) R. **24**, 44.

Le rendement de 10 gr. d'anisol est de 5 gr.

Dosage d'azote: 0.150 gr. ont donné 21.8 c.c. d'azote à 16° et 753 m.m.
Trouvé: N 16.8 %;
Calculé pour $C_7H_8O_3N_2$: 16.7 %.

Cette nitraniline est soluble dans l'alcool et le benzène, moins soluble dans l'eau, insoluble dans la ligroïne.

Le dérivé acétylé de ce corps a été obtenu à l'aide de l'anhydride acétique. C'est une substance blanche, fondant à 200° (M. Blanksma donne 193° l.c.)

Analyse: 0.150 gr. ont donné 17.– c.c. d'azote à 17.5° et 765 m.m.
Trouvé: N 13.3;
Calculé pour $C_9H_{10}O_4N_2$: 13.3 %.

Ce composé est soluble dans l'alcool et l'acétate éthylique, moins soluble dans le benzène, et à peu près insoluble dans l'eau et la ligroïne.

III. *Action du méthylate de sodium sur les dinitranisols.*

J'ai fait bouillir au réfrigérant ascendant une solution méthylalcoolique de 2 gr. de dinitranisol (1.98 gr. = 0,01 mol.) avec une mol. de $NaOCH_3$ en dissolution dans 10 c.c. d'alcool méthylique. Le liquide se colore en rouge.

Après une heure de chauffage on fait évaporer l'alcool.

Pour démontrer la présence de nitrite de sodium dans le résidu on le traite avec du benzène qui ne dissout pas ce sel; on peut aussi dissoudre le sel dans un peu d'eau, qui laisse les substances organiques indissoutes. En ajoutant de l'acide sulfurique des vapeurs rouges se dégagent si la réaction a donné lieu à la formation de nitrite.

L'action du méthylate sodique sur les isomères α et θ n'a donné que des produits résineux, d'où je n'ai pu extraire aucun corps défini; il ne s'est pas formé de nitrite.

En traitant le dinitranisol β avec du méthylate j'ai obtenu le sel de sodium du β-dinitrophénol; en chauffant

en tube scellé à 110—115°, on obtient encore ce sel. L'action du méthylate a eu simplement pour effet de saponifier le groupe oxyméthyle.

Ce n'est que dans les isomères γ, δ et ε que j'ai réussi à remplacer un groupe NO_2 par OCH_3.

Le dinitranisol γ a donné un diméthoxynitrobenzène, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fondant à 76—77°.

Dosage d'azote : 0.250 gr. ont donné 16 c.c. d'azote à 15° et 763 m.m.
Trouvé : N 7.5 %;
Calculé pour $C_8H_9O_4N$: 7.6 %.

Ce corps est soluble dans les dissolvants organiques ordinaires, insoluble dans l'eau et la ligroïne.

Les liqueurs-mères contiennent, sauf le $NaNO_2$, encore un peu de cette combinaison. Après évaporation jusqu'à siccité on dissout le nitrite dans un peu d'eau; le résidu se purifie par cristallisation dans l'alcool, ou par distillation dans le vide.

L'action du méthylate de soude sur le dinitranisol δ donne lieu à la formation du même diméthoxynitrobenzène.

En traitant l'isomère ε avec du méthylate on obtient, après évaporation de l'alcool, une masse noire, qui est lavée à l'eau afin d'éloigner le nitrite de sodium. Après séchage, on distille deux fois dans le vide; par une seule cristallisation dans de l'alcool on obtient alors le diméthoxynitrobenzène à l'état de pureté. Il se présente sous forme d'aiguilles à peu près incolores, p. d. f. 64—65°.

Analyse : 0.250 gr. ont donné 16,3 c.c. d'azote à 13° et 763 m.m.
Trouvé : N 7.7 %;
Calculé pour $C_8H_9O_4N$: 7.6 %.

Ce corps est soluble dans les dissolvants organiques ordinaires, peu soluble dans la ligroïne, insoluble dans l'eau.

Le rendement de l'opération est de 70 %, tandis que le diméthoxynitrobenzène p. d. f. 76—77° se forme en quantité presque théorique.

IV. *Préparation des diméthoxynitrobenzènes.*

Sous l'action du méthylate sodique les dinitranisols γ et δ ont donné le même diméthoxynitrobenzène fondant à 76—77°. Par ce fait la constitution de ce corps est démontrée; c'est le diméthoxynitrobenzène 1. 3. 4. (voir p. 29). Pour démontrer la structure du produit de l'action du méthylate sodique sur le dinitranisol ε non seulement, mais aussi pour comparer les propriétés physiques des six diméthoxynitrobenzènes, j'ai préparé les autres isomères.

1. Préparation du diméthoxynitrobenzène 1. 2. 3.

On obtient aisément ce composé par la méthylation de la nitropyrocatéchine volatile. M.M. Weselsky et Benedikt [1]) ont fait connaître une méthode de préparation de ce dernier corps. Elle consiste dans la nitration de la pyrocatéchine en solution éthérique et la séparation des nitropyrocatéchines par distillation dans un courant de vapeur.

Pour la nitration j'ai suivi la recette des dits savants; ce n'est que la méthode de séparation que j'ai abandonnée. Voici comment j'ai opéré.

A la solution de 10 gr. de pyrocatéchine dans 500 c. c. d'éther, on ajoute 4 c. c. d'acide nitrique, poids spéc. 1.5. Le lendemain le liquide, qui s'est coloré en noir, est lavé plusieurs fois à l'eau et la solution éthérique est soumise à la distillation. Après évaporation de l'éther le résidu noir est traité avec de l'éther de pétrole bouillant. La nitropyrocatéchine volatile se dissout, tandis que le produit principal de la nitration, la nitro-4-pyrocatéchine, reste indissoute. L'éther de pétrole dépose en refroidissant des aiguilles jaunes, p d. f. 86°. C'est le dérivé nitro cherché, à l'état de pureté. Rendement deux grammes, tandis que la méthode des chimistes nommés ne donne qu'un gramme du produit brut.

---

[1]) M. 3, 386.

Pour méthyler la nitropyrocatéchine on la dissout dans la quantité théorique d'une solution de soude caustique 5 N. En agitant on ajoute du sulfate diméthylique, en léger excès. Bientôt le nitrovératrol se sépare. Lavé avec une solution diluée de soude caustique et cristallisé dans l'alcool, ce corps se présente sous forme d'aiguilles presque incolores, p. d. f. 64—65°. J'ai identifié cette combinaison avec le produit de la réaction du méthylate sodique sur le dinitranisol ε.

L'identité a été démontrée par ce fait que le point de fusion ne varie pas quand on les mélange.

2. Préparation du diméthoxynitrobenzène 1. 2. 4.

Ce corps résulte de la nitration du vératrol.

Le vératrol a été préparé de la manière suivante. En chauffant au bain-marie on dissout 11 gr. de pyrocatéchine dans 25 c. c. de sulfate diméthylique; on ajoute par petites portions 50 à 55 c. c. de soude caustique aqueuse 5 N en ayant soin de bien agiter. Le produit formé constitue une couche qui surnage; recueillie elle est lavée avec de la soude caustique aqueuse étendue et soumise à la distillation dans le vide. Le vératrol ainsi formé cristallise sous forme de grands prismes incolores, p. d. solidification 21.°3. Le rendement en partant de 110 gr. de pyrocatéchine est de 112 gr. du produit pur. En suivant les indications de M. Ullmann [1]) pour méthyler les dioxybenzènes, je n'ai pu obtenir les rendements, indiqués par ce chimiste.

Pour nitrer le vératrol on ajoute à la solution de 13.8 gr. de ce corps dans 25 c. c. d'acide acétique glacial 16 c. c. d'acide nitrique, p. spéc. 1.2.

La température s'élève un peu, tandis que le liquide se colore en jaune. En refroidissant il se change en une bouillie épaisse. On dilue avec de l'eau et on essore à la trompe. Le produit obtenu est le diméthoxynitrobenzène 1. 2. 4. (4-nitrovératrol) d'une pureté remarquable.

---

[1]) A **327**, 115.

Analyse: 0.250 gr. ont donné 16.6 c. c. d'azote à 17° et 760 m. m.
Trouvé: N 7.7%;
Calculé pour $C_8H_9O_4N$: 7.6%.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, p. d. f. 96°, solubles dans les dissolvants organiques ordinaires, peu solubles dans la ligroïne, insolubles dans l'eau. Il a été décrit par TIEMANN et MATSMOTO [1]), M. MOUREU [2]) et par M. COUSIN [3]). PSCHORR et SILBERBACH [4]) ont signalé comme 4-nitrovératrol le produit de la nitration du vératrol avec de l'acide nitrique p. sp. 1.4 à 0°, cristallisant dans l'alcool en aiguilles feutrées, p. d. f. 99°.

Lors de l'étude de la nitration du vératrol j'ai constaté, qu'en dissolvant ce corps dans de l'acide nitrique p. spéc. 1.4 à la température ordinaire, et en cristallisant le produit obtenu dans l'acide acétique, il se dépose, sauf le 4-nitrovératrol, p. d. f. 96°, des aiguilles feutrées, fondant à 99°.

Etendue d'eau la liqueur-mère donne encore ces aiguilles, dont le p. d. f. s'élève à 102° par cristallisation dans l'alcool. Le même composé s'obtient par la nitration du 4-nitrovératrol [5]).

Il est donc fort probable que les savants indiqués ont eu entre les mains un mélange du 4-nitrovératrol et d'un dinitrovératrol.

En nitrant le vératrol d'après la recette indiquée ci-dessus, le rendement en 4-nitrovératrol est intégral; je n'ai jamais rencontré le 3-nitrovératrol.

3. Préparation du diméthoxynitrobenzène 1. 3. 2.

Ce corps n'a pas encore été décrit.

Je l'ai préparé par la méthylation de la 2-nitrorésorcine,

---

[1]) B. **9**, 939; B. **11**, 131.
[2]) Bl. [3] **15**, 647.
[3]) Ann. Chim. [7] **13**, 500.
[4]) B. **37**, 2151.
[5]) La recherche de la constitution de ce corps est encore en train.

p. d. f. 85°, dont M.M. Kauffmann et De Pay [1]) ont fait connaître une méthode de préparation. On dissout la nitrorésorcine dans la quantité théorique de soude caustique aqueuse 5 N. En ajoutant du sulfate diméthylique en léger excès, tout en agitant, le diméthoxynitrobenzène se dépose. Cristallisé dans l'alcool, il se présente sous forme de longues aiguilles incolores, p. d. f. 130°, solubles dans les dissolvants ordinaires organiques, insolubles dans l'eau et la ligroïne.

Analyse: 0.250 gr. ont donné 16.8 c.c. d'azote à 17° et 757 m.m.
Trouvé: N 7.8 %;
Calculé pour $C_8H_9O_4N$: 7.6 %.

Le rendement est à peu près intégral.

4. Préparation du diméthoxynitrobenzène 1. 3. 5.

C'est aussi une substance nouvelle.

J'ai obtenu ce corps par la méthylation du méthoxy-3-nitro-5-phénol à l'aide du sulfate diméthylique. Pour préparer ce phénol voici les conditions qui me paraissent être les meilleures. On dissout 5 gr. de méthoxynitraniline symétrique dans 25 c.c. d'acide sulfurique et 50 c.c. d'eau. On refroidit dans de l'eau glacée. A la bouillie obtenue on ajoute, par petites portions, une solution concentrée de 2.5 gr. de nitrite de sodium. La solution diazo est introduite dans un matras contenant 500 c.c. d'eau, puis l'on fait bouillir pendant une heure. Pour éloigner un peu de résine, on filtre le liquide chaud, d'où, en refroidissant, se précipitent des cristaux jaunes. C'est le phénol cherché. Le liquide contient encore une petite quantité de ce corps, qu'on peut obtenir par extraction avec de l'éther. Le rendement est de 40 % de la théorie.

Le phénol cristallise dans le benzène en cristaux jaunes, p. d. f. 141—142°.

---

[1]) B. 37, 726.

Analyse: 0.250 gr. ont donné 17.2 c.c. d'azote à 17 5° et 765 m.m.
Trouvé: N 8%;
Calculé pour $C_7H_7O_4N$: 8.3%.

Il est soluble dans les dissolvants ordinaires, peu soluble dans l'eau, insoluble dans la ligroïne.

Voici le mode opératoire pour méthyler ce corps; le rendement est alors quantitatif. On en dissout à chaud 5 gr. dans 7 c.c. de sulfate diméthylique; en agitant on ajoute 15—20 c.c. de soude caustique aqueuse 5 N. Le diméthoxynitrobenzène 1. 3. 5 se sépare bientôt. Il cristallise dans l'acétate éthylique en longues aiguilles jaune clair, p. d. f. 89°.

Analyse: 0.250 gr. ont donné 16.6 c.c. d'azote à 18° et 757 m.m.
Trouvé: N 7.6%;
Calculé pour $C_8H_9O_4N$: 7.6%.

Ce composé est soluble dans les dissolvants organiques ordinaires, insoluble dans l'eau et la ligroïne.

5. Préparation du diméthoxynitrobenzène 1. 4. 2.

Ce corps résulte de la nitration de l'éther diméthylique de l'hydroquinone. A la solution de 10 gr. de cette substance dans 40 c.c. d'acide acétique glacial on ajoute 40 c.c. d'acide nitrique, p. spéc. 1.2. Après quelques moments le liquide se change en une bouillie épaisse de cristaux jaunes. Cristallisé dans l'acide acétique dilué le dérivé nitro se présente sous forme d'aiguilles jaunes, p. d. f. 72—73°. Le rendement est quantitatif.

Analyse: 0.250 gr. ont donné 17 c.c. d'azote à 18° et 759 m.m.
Trouvé: N 7.8%;
Calculé pour $C_8H_9O_4N$: 7.6%.

Le diméthoxynitrobenzène est soluble dans les dissolvants organiques ordinaires, insoluble dans l'eau et la ligroïne. Il a été décrit par M. Habermann [1]) et par M. Mühlhäuser [2]).

---

[1]) B. **11**, 1037.
[2]) A. **207**, 253.

L'éther diméthylique de l'hydroquinone, dont j'ai fait usage, s'obtient de la manière suivante. On chauffe au bain-marie 11 gr. d'hydroquinone avec 20 c.c. de sulfate diméthylique; on ajoute 40 c.c. de soude caustique aqueuse 5 N en agitant fortement. L'éther se sépare sous forme de paillettes luisantes. Après refroidissement on essore, on lave à la soude caustique pour éloigner un peu de l'éther monométhylique, puis à l'eau. Après séchage on distille dans le vide pour obtenir l'éther cherché à l'état de pureté. C'est un corps d'une blancheur parfaite et d'une odeur agréable; p. d. f. 56°.

6. J'ai encore tâché d'obtenir des dérivés mononitrés de l'éther diméthylique de la résorcine par nitration de ce corps, mais le résultat a été négatif: je n'ai obtenu que des produits résineux. L'éther diméthylique nommé s'obtient en agitant la solution de 11 gr. de résorcine dans 30 c.c. de sulfate diméthylique avec 60 c.c. de soude caustique aqueuse 5 N. L'éther formé surnage. Recueillie, cette couche liquide a été lavée à la soude caustique aqueuse, puis à l'eau. On dessèche par du Na_2SO_4 et l'on distille sous pression raréfiée.

L'éther ainsi obtenu constitue un liquide incolore, faiblement odorant. Il ne cristallise pas encore dans un mélange de neige carbonique et d'alcool à —65°.

V. *Structure des dinitranisols.*

Des résultats obtenus on peut déduire la structure des dinitranisols qui prennent naissance dans la nitration du métanitranisol.

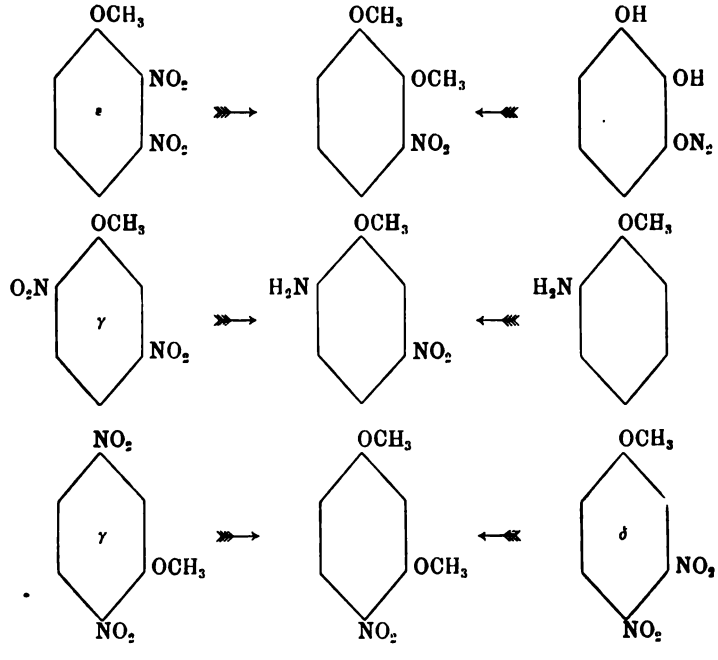
Il a été démontré que le produit de l'action du méthylate sodique sur le dinitranisol ε est identique au 3.nitrovératrol. Il en résulte que les groupements NO_2 occupent dans cet

anisol les positions 2 et 3 (OCH_3 sur 1). Le produit de la réduction de l'isomère γ s'obtient aussi par la nitration de l'ortho-anisidine; on en tire la conclusion que cet isomère contient un groupe nitro occupant la position ortho par rapport au groupe OCH_3. Or le dinitranisol ε a la constitution $C_6H_3 . OCH_3 . (NO_2)_2$ 1. 2. 3; l'isomère γ doit donc avoir la constitution $C_6H_3 . OCH_3 . (NO_2)_2$ 1. 3. 6.

Il s'en suit que dans l'isomère δ, qui diffère du dinitranisol symétrique, le groupe NO_2, introduit par la nitration du métanitranisol, a pris la place 4.

Cette conclusion est encore confirmée par ce fait, que l'action du méthylate sodique sur les dinitranisols γ et δ donne naissance au même diméthoxynitrobenzène, dont la constitution est donc $C_6H_3 . (OCH_3)_2 . NO_2$ 1. 3. 4.

Pour faciliter l'aperçu je donne les schémas suivants:



VI. *Propriétés physiques des méthoxynitranilines et des diméthoxynitrobenzènes.*

J'ai déterminé les points de solidification et les poids spécifiques. Les points de solidification ont été déterminés avec une quantité de 5 gr. environ, fondue dans l'appareil de M. VAN EYK [1]). Le tableau suivant montre les chiffres obtenus, corrigés pour la tige extérieure du thermomètre.

Les poids spécifiques ont été déterminés au moyen des appareils de M. EYKMAN [2]), ceux des diméthoxynitrobenzènes à la température du chlorobenzène bouillant, ceux des méthoxynitranilines à la température du bromobenzène bouillant.

Les valeurs trouvées sont réduites au vide et corrigées pour la dilatation du verre. Elles se rapportent à de l'eau de 4°. De ces valeurs trouvées j'ai déduit les poids spécifiques à 132° et à 156°, en comptant 0.001 pour la diminution en poids pour une augmentation de température de 1°.

$OCH_3:OCH_3:NO_2$	Points de solidification.	Poids spécifiques.	P. sp. à 132°.
1 2 4	96°.0	1.1888 à 132°.7 1.1893 „ 132°.1	1.1894
1 2 3	63°.3	1.1404 „ 132°.5 1.1410 „ 131°.75	1.1408
1 3 4	74°.1	1.1875 „ 132°.45 1.1876 „ 132°.4	1.1880
1 3 2	129°.7	1.1518 „ 132° 15 1.1521 „ 132°.0	1.1520
1 3 5	87°.6	1.1693 „ 131°.8 1 1693 „ 131°.65	1.1690
1 4 2	69°.9	1.1667 „ 132°.1 1.1666 „ 132°.0	1.1667

[1]) Ph. Ch. **30**, 431.
[2]) R. **13**, 24.

$OCH_3 : NO_2 : NH_2$.	P. de solid.	Poids spécifiques.	P. sp. à 156°.
1 4 2	116°.2	1.2068 à 156°.0 1.2071 „ 155°.7	1.2068
1 3 5	119°.5	1.2035 „ 156°.0 1.2041 „ 155°.2	1.2034
1 3 6	139°.3	1.2110 „ 156°.25 1.2109 „ 156°.25	1.2112

VII. *Résumé.*

1. La structure, que Henriques a attribuée aux dinitranisols, est exacte.

2. La séparation des dinitrophénols, qui se forment par la nitration du métanitrophénol, et la purification de ces corps ont été améliorées.

3. Le sulfate diméthylique a été utilisé pour la méthylation des dinitrophénols et du métanitrophénol.

Une méthode est décrite pour la méthylation des dioxybenzènes, donnant un rendement à peu près théorique, où la méthode de M. Ullmann est en défaut.

4. A l'aide du sulfhydrate d'ammonium on ne peut pas réduire les dinitranisols vicinaux (1. 2. 3. et 1. 2. 6, OCH_3 sur 1), et les isomères contenant les deux groupes nitro dans la position ortho. Dans les isomères α et γ c'est le groupe nitro, placé auprès de l'oxyméthyle, qui est réduit.

5. Au moyen du méthylate sodique on ne peut remplacer un groupe NO_2 par OCH_3 dans les dinitranisols, contenant les groupes NO_2 en position méta.

6. La préparation et quelques propriétés physiques de trois méthoxynitranilines et des six diméthoxynitrobenzènes sont décrites.

Les diméthoxynitrobenzènes 1. 3. 2 et 1. 3. 5 sont des substances nouvelles.

Groningue, Octobre 1905. *Lab. de l'Université.*

VI. *Propriétés physiques des méthoxynitranilines et des diméthoxynitrobenzènes.*

J'ai déterminé les points de solidification et les poids spécifiques. Les points de solidification ont été déterminés avec une quantité de 5 gr. environ, fondue dans l'appareil de M. VAN EYK [1]). Le tableau suivant montre les chiffres obtenus, corrigés pour la tige extérieure du thermomètre.

Les poids spécifiques ont été déterminés au moyen des appareils de M. EYKMAN [2]), ceux des diméthoxynitrobenzènes à la température du chlorobenzène bouillant, ceux des méthoxynitranilines à la température du bromobenzène bouillant.

Les valeurs trouvées sont réduites au vide et corrigées pour la dilatation du verre. Elles se rapportent à de l'eau de 4°. De ces valeurs trouvées j'ai déduit les poids spécifiques à 132° et à 156°, en comptant 0.001 pour la diminution en poids pour une augmentation de température de 1°.

$OCH_3:OCH_3:NO_2$	Points de solidification.	Poids spécifiques.	P. sp. à 132°.
1 2 4	96°.0	1.1888 à 132°.7 1.1893 „ 132°.1	1.1894
1 2 3	63°.3	1.1404 „ 132°.5 1.1410 „ 131°.75	1.1408
1 3 4	74°.1	1.1875 „ 132°.45 1.1876 „ 132°.4	1.1880
1 3 2	129°.7	1.1518 „ 132° 15 1.1521 „ 132°.0	1.1520
1 3 5	87°.6	1.1693 „ 131°.8 1 1693 „ 131°.65	1.1690
1 4 2	69°.9	1.1667 „ 132°.1 1.1666 „ 132°.0	1.1667

[1]) Ph. Ch. **30**, 431.
[2]) R. **13**, 24.

$OCH_3 : NO_2 : NH_2$.	P. de solid.	Poids spécifiques.	P. sp. à 156°.
1 4 2	116°.2	1.2068 à 156°.0 1.2071 „ 155°.7	1.2068
1 3 5	119°.5	1.2035 „ 156°.0 1.2041 „ 155°.2	1.2034
1 3 6	139°.3	1.2110 „ 156°.25 1.2109 „ 156°.25	1.2112

VII. *Résumé.*

1. La structure, que Henriques a attribuée aux dinitranisols, est exacte.

2. La séparation des dinitrophénols, qui se forment par la nitration du métanitrophénol, et la purification de ces corps ont été améliorées.

3. Le sulfate diméthylique a été utilisé pour la méthylation des dinitrophénols et du métanitrophénol.

Une méthode est décrite pour la méthylation des dioxybenzènes, donnant un rendement à peu près théorique, où la méthode de M. Ullmann est en défaut.

4. A l'aide du sulfhydrate d'ammonium on ne peut pas réduire les dinitranisols vicinaux (1. 2. 3. et 1. 2. 6, OCH_3 sur 1), et les isomères contenant les deux groupes nitro dans la position ortho. Dans les isomères α et γ c'est le groupe nitro, placé auprès de l'oxyméthyle, qui est réduit.

5. Au moyen du méthylate sodique on ne peut remplacer un groupe NO_2 par OCH_3 dans les dinitranisols, contenant les groupes NO_2 en position méta.

6. La préparation et quelques propriétés physiques de trois méthoxynitranilines et des six diméthoxynitrobenzènes sont décrites.

Les diméthoxynitrobenzènes 1. 3. 2 et 1. 3. 5 sont des substances nouvelles.

Groningue, Octobre 1905. *Lab. de l'Université.*

Sur l'origine des nuances vertes des eaux de la nature et sur l'incompatibilité des composés calciques, ferriques et humiques en leur milieu,

PAR *M.* W. SPRING.

La question de la couleur des eaux de la nature est bien près d'être arrivée, aujourd'hui, à sa solution définitive; il ne reste plus que quelques parties accessoires, ou secondaires, à éclaircir, à moins que les progrès des sciences ne nous réservent des surprises et ne nous révèlent des points de vue que nous ne pouvons soupçonner à présent.

Nous désirons toucher, dans les lignes suivantes, l'une de ces parties peu connues, savoir: l'influence des sels calciques sur l'origine de la couleur verte; puis compléter nos recherches antérieures sur l'élimination réciproque des matières qui contribuent le plus, suivant ce que l'on pense aujourd'hui, à l'altération de la couleur bleue des eaux [1]).

Il est inutile, pour l'objet que nous avons en vue, de refaire l'historique du problème de la couleur des eaux, le travail magistral publié récemment par le baron D'AUFSESS [2]) contient les renseignements que l'on pourra désirer à cet

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série, t. XXXIV, pp. 578—660; 1897.

[2]) Die Farbe der Seen. Inaugural Dissertation; München, 1903, bei Wolf und Sohn. Un extrait de ce travail a paru dans les Archives des sc. phys. et nat., 1904, t. XVII, p. 186.

égard. Il suffit de rappeler que l'on est d'accord, à présent, pour regarder la couleur bleue de l'eau des lacs et des mers comme vraiment propre à l'eau et non comme un accident résultant du jeu de la lumière solaire dans un milieu plus ou moins trouble; ensuite, que les nuances vertes, jaunes, brunes des eaux de la nature, ont pour cause la présence de corps étrangers. Pour le baron D'AUFSESS, ce seraient „uniquement" des solutions de certains composés qui feraient virer la couleur de l'eau, du bleu aux diverses nuances verdâtres ou brunâtres, suivant la proportion des corps dissous, tandis que la diffraction de la lumière dans le milieu trouble n'aurait pas d'importance. Pour d'autres, les corps étrangers agiraient aussi en raison du trouble que leur présence produit dans l'eau et, par conséquent, des phénomènes de diffraction qui en sont la suite inévitable. Que les matières dissoutes dans l'eau jouent le premier rôle par leur couleur propre, c'est évident. Nous avons appelé, à diverses reprises, l'attention sur ce fait [1]) et montré même qu'il peut se présenter des cas où la couleur bleue propre à l'eau se trouve non seulement altérée, mais simplement supprimée, sans que la limpidité de l'eau soit diminuée, en apparence du moins. Mais doit-on regarder, pour cela, l'effet produit par la diffraction de la lumière comme négligeable? C'est là une question à examiner. Le baron D'AUFSESS n'admet pas l'influence de la diffraction sur l'altération de la couleur bleue de l'eau, parce que, d'une part, la couleur d'un milieu trouble préparé avec de l'eau pure ne lui a pas paru semblable à la couleur d'aucune eau naturelle et que, d'autre part, on peut préparer de l'eau verte en dissolvant des composés calciques dans l'eau pure, et de l'eau jaune ou brune en y dissolvant des composés humiques. C'est cette dernière raison que nous avons soumise à un nouvel examen; voici comment:

On a dissous dans de l'eau pure, nettement bleue sur

---

[1]) Loco citato et ce Recueil, t. XVI, p. 359; 1898.

6 mètres d'épaisseur, de la chaux provenant de la calcination du spath D'ISLANDE. L'eau est devenue verte à la suite de cette dissolution. Ensuite, on a traité cette eau verte par un courant d'anhydride carbonique jusqu'à formation d'une solution limpide de carbonate acide de calcium. Cette solution était d'un vert un peu moins pur que la précédente. Enfin, on a préparé une solution de sulfate de calcium pur et l'on a constaté également qu'elle était verte. Ces observations concordent donc entièrement avec celles d'AUFSESS. Cependant, des expériences antérieures [1]) ayant démontré l'absence complète de couleur propre aux sels de calcium, quel qu'ait été le degré de leur concentration, on se trouvait en présence d'une contradiction. Il importait d'en connaître l'origine.

J'ai examiné, alors, les solutions de chaux, de carbonate acide de calcium et de sulfate de calcium, dans un rayon de lumière électrique [2]) et j'ai constaté que chacune d'elle s'illuminait fortement: le passage du rayon lumineux était marqué par une traînée estompée: on n'avait donc pas affaire à des solutions optiquement vides, mais à des solutions troubles. En vue de reconnaître, si possible, la nature de ce trouble, j'ai évaporé à sec la solution de carbonate acide de calcium, dont le trouble était le plus prononcé, en prenant les précautions nécessaires pour ne pas la charger de matières étrangères. Pour cela, l'évaporation eut lieu dans une cornue de platine qui était balayée, par aspiration à l'aide d'une trompe à eau, par un courant d'air filtré à travers une couche épaisse de coton-poudre, pour retenir toute poussière.

Le résidu de l'évaporation était absolument blanc, mais, soumis à la calcination, il a perdu un peu de sa blancheur pour la reprendre ensuite. Il renfermait donc très probable-

---

[1]) Ce Recueil, t. XVIII, p. 233; 1899.

[2]) „Sur la réalisation d'un liquide optiquement vide". Ce Recueil, t. XVIII, p. 153; 1899.

ment des traces de matières organiques. Le produit calciné a été traité par de l'acide chlorhydrique dilué; il a donné un liquide limpide en apparence, mais qui s'illuminait fortement dans un rayon de lumière électrique. Il était donc trouble et il y a tout lieu de regarder le trouble comme formé de silice. En somme, la solution calcique renfermait en suspension, à l'état colloïdal, des matières organiques qu'elle avait puisées peut-être dans l'air [1]) et de la silice (ou des silicates) provenant, sans doute, des vases en verre qui avaient servi aux manipulations. Comme les matières colloïdales se trouvent généralement retenues, agglutinées, par le noir animal, j'ai filtré les solutions de sulfate et de carbonate acide de calcium sur une couche de noir animal récemment calciné, d'une vingtaine de centimètres d'épaisseur, à l'effet de contrôler le résultat précédent. Les liquides ainsi filtrés ont été versés chacun dans un tube de 6 mètres de long et comparés avec de l'eau pure, optiquement vide, qui remplissait un troisième tube. Il n'a pas été possible, cette fois, de constater la moindre différence de couleur entre les trois liquides: les solution calciques étaient aussi bleues que l'eau elle-même. Il est donc certain que les solutions renfermaient, à l'origine, quelque matière non dissoute qui causait la couleur verte, sans être colorée par elle-même, sinon le résidu de l'évaporation n'eût pas été d'un blanc si absolu, et que les composés calciques, incolores par eux-mêmes, ne sont pour rien dans l'altération du bleu de l'eau. Comme il s'agit, dans l'espèce, de substances incolores suspendues dans l'eau et que la filtration retient, on est bien forcé de recourir à la diffraction de la lumière pour expliquer les phénomènes de coloration observés, car elle seule peut suppléer à l'absence ou au défaut de couleur propre des corps étrangers.

---

[1]) On se rappelle que Tyndall a reconnu, il y a déjà longtemps, que la poussière à laquelle l'air doit de s'illuminer sur le passage d'un rayon de lumière, était de nature organique.

Le complément que je désire donner, à présent, aux recherches sur l'élimination réciproque des matières humiques et des composés ferriques auxquelles j'ai fait allusion plus haut, se rapporte à l'action des composés calciques aussi bien sur les composés ferriques que sur les matières humiques.

Avant de passer aux expériences nouvelles, il n'est pas inutile de rappeler, en un mot, l'extrême pouvoir colorant de ces substances, c'est-à-dire combien faible peut être la proportion que l'eau doit en renfermer pour que sa couleur bleue soit altérée.

Quand de l'eau pure renferme seulement un millionième d'hydrate ferrique, elle paraît brune, vue à travers un tube de 6 mètres; avec un dix-millionième, environ, elle est verte et sa couleur bleue ne reprend le dessus que si elle en renferme moins d'un vingt-millionième. Les matières humiques ont un pouvoir colorant plus grand encore, puisque la couleur bleue de l'eau n'est perceptible que si l'eau renferme moins d'un quarante-millionième de matières humiques.

J'ai déjà montré [1]) que si les eaux de la nature renfermaient leur fer à l'état de composés ferriques, aucune d'elles ne serait ni bleue ni verte, mais elles seraient toutes plus ou moins brunâtres. S'il n'en est pas ainsi dans la nature, c'est que les matières humiques réduisent, surtout sous l'influence de la lumière, les composés ferriques à l'état de composés ferreux dont la couleur verte n'a relativement pas d'importance et qu'elles les précipitent, finalement, en formant avec elles des combinaisons insolubles.

Mais ce n'est pas là le seul procédé d'élimination qui s'accomplit dans l'eau; c'est ce que prouvent les expériences que voici:

Une solution (un litre) parfaitement limpide d'hydrate ferrique à l'état colloïdal, au titre d'environ 3 millionièmes,

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série, t. XXXIV, p. 581 et s.

formée par dissolution de chlorure ferrique dans l'eau, a été additionnée d'un volume égal d'une solution de carbonate acide de calcium, ou d'une solution de sulfate de calcium. Après peu d instants, la floculation a commencé et le lendemain l'eau était absolument limpide, tandis que le fond du vase était couvert d'une boue jaunâtre, couleur d'ocre. Examinée dans le tube de 6 mètres cette eau limpide s'est montrée verte. Evaporée dans une cornue de platine elle a laissé un résidu formé exclusivement de carbonate de calcium, ou de sulfate de calcium, sans trace de composé ferrique. Le dépôt ocreux renfermait de 85 à 90% d'hydrate ferrique, le restant étant du carbonate de calcium ou du sulfate de calcium.

Si l'on traite de même une solution étendue de chlorure ferrique par du carbonate neutre de calcium, la floculation commence également dès les premiers instants, malgré la non solubilité du carbonate de calcium et l'eau se débarrasse absolument du composé ferrique.

Enfin, j'ajouterai qu'à ces degrés de dilution, où le chlorure ferrique est entièrement hydrolysé à l'état d'hydrate ferrique et d'acide chlorhydrique, des sels solubles quelconques déterminent la floculation de l'hydrate ferrique; parmi ceux ci, le chlorure de sodium a un intérêt particulier dans les cas des eaux de la mer. Toutefois, il reste alors une trace de composé ferrique en solution; on peut la déceler par l'emploi des réactifs ordinaires, ou en déterminer la précipitation complète, en quelques jours, par le carbonate de calcium.

Il résulte donc de ce qui précède qu'il y a vraiment incompatibilité entre la présence des composés ferriques et des composés calciques dans l'eau. Une eau naturelle renfermant des composés ferriques ne pourra rester de couleur jaunâtre si elle contient en même temps des composés calciques, ce qui est généralement le cas. Alors elle se clarifiera en un temps relativement court et finira par devenir verte ou bleue selon le degré d'élimination des

corps étrangers. Remarquons encore que la précipitation complète des composés ferriques suppose que les composés calciques se trouvent en excès; dans le cas contraire, l'eau reste chargée d'un peu de fer et elle sera de teinte plus ou moins brune, sans vert et a fortiori sans bleu visible. Il est donc facile de comprendre pourquoi la présence de composés calciques met à jour, en tout ou en partie, la couleur propre de l'eau.

Les matières humiques, à leur tour, se trouvent entreprises par les composés calciques et précipitées pour la plus grande partie, sinon totalement. En effet, de l'eau de tourbière, noire-brunâtre comme du café, a été additionnée d'un volume égal d'une solution limpide de sulfate de calcium, ou de carbonate acide de calcium. La floculation ne s'est pas fait attendre, bien qu'elle ait progressé beaucoup plus lentement que celle des composés ferriques. Le lendemain toute la matière humique était tombée au fond du vase, tandis qu'un témoin resté sans addition de composés calciques, n'avait éprouvé aucun changement. Néanmoins le liquide dépouillé des matières humiques n'était pas absolument limpide; une matière d'un gris blanchâtre le troublait encore de manière à le faire paraître opaque quand on le regardait sur une épaisseur de 6 mètres. La matière de ce trouble était de nature organique, car le résidu de l'évaporation de l'eau a bruni nettement pendant la calcination. Le repos complet du liquide favorise, naturellement, la précipitation de cette matière organique, mais si lentement qu'il est douteux qu'une eau naturelle se clarifie totalement, d'autant qu'elle ne se trouve jamais au repos complet. Le concours d'une substance précipitante autre que les composés calciques paraît donc nécessaire. En fait, en ajoutant à cette eau encore un peu trouble, trois à quatre gouttes d'une solution de chlorure ferrique par litre, ce qui représente environ deux millionièmes de composé ferrique, la floculation reprend avec une activité telle que le liquide se trouve entièrement clarifié après une dizaine

d'heures. Ce fait nous ramène au problème déjà traité dans un travail précédent, de l'élimination des matières humiques par les composés ferriques.

Conclusions

Les composés calciques des eaux naturelles n'ont pas de couleur propre et ne sont pas cause de la couleur verte observée le plus souvent dans les eaux calcareuses, même limpides en apparence. La couleur verte que l'on constate après l'élimination des matières colorées qui se trouvaient dans l'eau, est la conséquence de la diffraction de la lumière par les particules invisibles que l'eau renferme encore, et dont on peut démontrer la présence par un rayon lumineux intense.

Les composés calciques exercent une action puissante d'élimination sur les composés ferriques contenus dans l'eau. Conjointement avec ces derniers, ils provoquent également l'élimination des matières humiques qui altèrent si facilement la couleur propre de l'eau et, loin d'être des agents d'altération, ils sont, au contraire, les plus grands protecteurs du bleu de l'eau.

Si toutes les eaux calcareuses de la nature ne sont pas bleues, c'est qu'il se produit, chez un certain nombre d'entre elles, un état d'équilibre stationnaire entre l'action purifiante de leurs composés calciques et l'afflux perpétuel des matières humiques et ferriques qui auraient, chacunes, pour résultat de faire disparaître la couleur bleue sous l'épaisseur de leur teinte brune. La nuance bleue plus ou moins verdâtre que nous constatons dans les eaux les plus pures, peut nous renseigner sur le point où se trouve fixé cet état d'équilibre entre les agents antagonistes.

Liège.

Institut de Chimie générale, 20 *juin* 1905.

Sur la présence de guajol dans un bois odorant de la Nouvelle Guinée,

PAR *M.* P. A. A. F. EYKEN.

Sous le nom de Kajoe garoe (bois odorant) on apporte de la Nouvelle Guinée à Macassar une espèce de bois, d'origine inconnue qui, distillé avec de l'eau, donne une huile essentielle se solidifiant déjà dans le serpentin, de sorte qu'il est nécessaire de ne pas trop refroidir le réfrigérant.

Je dois à l'obligeance de M. v. ROMBURGH une certaine quantité de cette essence, qu'il avait reçue de Macassar il y a déjà plusieurs années. Elle formait une masse cristalline, imprégnée d'un liquide coloré en brun. Le parfum aromatique qui s'en dégageait était très agréable.

Les cristaux, pressés entre des papiers doubles, se présentaient, après une cristallisation dans l'alcool, sous la forme de très beaux prismes brillants, souvent longs de 1.5 à 2 c.m., fondant à 93°. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool n'en élève pas le point de fusion.

La substance est soluble dans les dissolvants ordinaires, comme l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, l'essence de pétrole, l'acide acétique; l'eau ne la dissout pas.

Analyses: I subst. 0.1505 gr.; CO_2 0.446 gr.; H_2O 0.158 gr.
„ II subst. 0.2101 gr.; CO_2 0.6231 gr.; H_2O 0.2215 gr.
Trouvé: I C 80.82 H 11.73; II C 80.65 H 11.71.
Calculé pour $C_{15}H_{26}O$: C 81.08 H 11.71.

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique:

Substance.	Dissolvant.	Abaissement du point de congélation.	Trouvé M	Théorie pour $C_{15}H_{26}O$.
0.316 gr.	Acide acét. 19.3 gr.	0°.31	206	M = 222
0.300 gr.	Benzène 20 gr.	0°.35	208	
0.258 gr.	„ 15 gr.	0°.37	227	

Pouvoir rotatoire. En solution dans l'alcool absolu la substance est lévogyre: $[\alpha]^{17} = -30°$.

Elle distille presque sans décomposition; le point d'ébullition est à 288°—289°. Elle se sublime en donnant des aiguilles soyeuses assez longues. En chauffant le produit cristallin avec de l'acide formique il perd de l'eau et, en soumettant le mélange à la distillation à la vapeur d'eau, on obtient d'abord un hydrocarbure incolore et puis, vers la fin de la distillation, une huile colorée en bleu foncé.

Les caractères du produit décrit sont identiques à ceux du guajol[1]), produit cristallin du bois de Guajachol. Pour me convaincre de leur identité, j'ai déterminé le point de fusion d'un mélange de mon produit avec un échantillon de guajol, fondant à 93°, que je m'étais préparé par recristallisation du guajol brut, que je dois à la bonté de M. le Prof. Gadamer de Breslau. Le point de fusion du mélange était exactement à 93°, et comme le pouvoir rotatoire du guajol ($[\alpha]_D^{20} = -29°.8$ [2]) ne diffère guère de celui que j'ai trouvé pour le produit extrait du „Kajoe garoe", je ne pouvais plus douter avoir entre les mains le guajol.

En soumettant l'essence brute à la distillation à l'eau, il passe d'abord un liquide acide, dans lequel je pus démontrer la présence des acides formique et acétique; puis on obtient un liquide qui peu à peu se solidifie dans

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Avril 1902, p. 42.

[2]) Arch. d. Pharm. **241**, 42.

le serpentin — le guajol — tandis que dans le ballon reste un résidu brun.

Quand on traite une solution de l'essence brute dans l'éther avec une solution diluée de potasse, celle-ci entraîne les matières résineuses et après évaporation de l'éther on obtient un liquide peu coloré, qui dépose du guajol, qu'on purifie par une cristallisation dans l'alcool. En soumettant ce liquide à un fractionnement, il se scinde en trois portions principales, l'une bouillant à 180°, une autre de 210°—215°, tandis que la troisième, qui bout de 285°—290°, dépose peu à peu de beaux cristaux de guajol.

La fraction 210°—215° était dextrogyre; $[\alpha]_D = + 7°.5$.

Afin de pouvoir examiner plus complètement les parties liquides, je m'adressai à M. le Dr. Boorsma de Buitenzorg, en vue de me procurer un nouvel envoi de l'essence dont il est question. M. Boorsma fit venir de Macassar un morceau de bois de la Nouvelle Guinée, de l'espèce qui très probablement avait été employée pour fabriquer l'essence que je dois à de M. van Romburgh.

L'examen microscopique du bois démontra qu'il provient d'un arbre appartenant à la famille des conifères [1]; 7 kilogrammes de bois donnèrent 90 grammes d'une huile essentielle.

Je ne saurais trop remercier ici M. Boorsma qui m'a envoyé ce produit avec tant de libéralité.

Cette essence, de couleur verdâtre et d'odeur agréable, était très épaisse. Elle avait une réaction un peu acide. En solution dans l'alcool absolu elle se montra dextrogyre; $[\alpha]_D^{17} = + 10°$. En grattant avec une baguette de verre le récipient dans lequel l'essence se trouvait, celle-ci commençait à cristalliser en formant une bouillie de cristaux qui, pressés entre des doubles de papier, donnèrent

---

[1]) Sous le nom de Kajoe Kastoeri (bois de Kastouri) on vend à Java le bois du Juniperus excelsa et du J. chinensis, arbres qu'on appelle à Batavia Tjemara papoea.

après quelques cristallisations dans l'alcool des cristaux prismatiques bien formés de guajol pur, fondant à 93°.

Analyse: Substance 0.2267 gr.; CO_2 0.675 gr.; H_2O 0.246 gr.
Trouvé: C 81.2; H 12.05.
Théorie pour $C_{15}H_{26}O$: C 81.08; H 11.71.

Pouvoir rotatoire. En solution dans l'alcool absolu $[\alpha]_D^{17} = -30°$.

En soumettant l'essence à une distillation dans le vide (17 m.m.), on obtient une portion bouillant de 160° à 165°, qui se solidifie en peu de temps. La portion de 165°—175° se prend en masse après quelques jours de repos, tandis que les fractions 175°—180° et 180°—190°, qui formaient un liquide épais, restent liquides. Je n'ai pas obtenu des fractions bouillant au-dessous de 160°.

Toutes les fractions étaient dextrogyres, les deux portions liquides l'étaient assez fortement [1]). Il semble donc peu pratique de se procurer le guajol de cette essence par une distillation fractionnée, parce qu'alors il est accompagné d'un produit dextrogyre, dont le point d'ébullition ne diffère pas considérablement de celui du guajol.

Il me semble fort probable que les deux essences examinées sont de même origine, et qu'elles diffèrent seulement par le fait que la seconde, de date plus récente, est moins altérée que l'autre.

Utrecht.

Lab. de Chim. org. de l'Univ.

---

[1]) En solution dans l'alcool absolu ($c = 10$, $l = 200$ m.m.) j'ai trouvé pour la fraction 160°—165° $\alpha_D = 0°.75$
165°—175° $\alpha_D = 1°.75$
175°—180° $\alpha_D = 3°.5$
180°—190° $\alpha_D = 5°.25$.

Sur l'essence du bois de Gonystylus Miquelianus, T. & B.

PAR *M.* P. A. A. F. EYKEN.

Parmi les bois odorants (bois d'Aloès) qui en brûlant répandent une odeur agréable et qu'on appelle en malais „Kajoe garoe", le bois du Gonystylus Miquelianus T. & B. mérite d'être nommé en premier lieu. Le bois d'un arbre fraîchement abattu n'a point d'odeur, celle-ci se développe peu à peu.

Je reçus de Buitenzorg à Java une certaine quantité d'essence préparée par distillation de vieux bois avec de l'eau. Elle se présentait sous forme d'une masse cristalline, dont le point de fusion était de 66° à 68°. Elle bouillait de 280°—290°. En solution dans l'alcool absolu elle se montra dextrogyre: $[\alpha]_D = +35°$.

Pour la purifier je la traitai d'abord en solution dans l'éther avec une solution de potasse, pour enlever les matières résineuses. Après avoir éliminé l'éther, le résidu d'une couleur jaunâtre est distillé. Un liquide légèrement coloré passe et se prend bientôt en une masse cristalline. Par une seconde distillation on obtient un produit parfaitement incolore. En recueillant l'essence en deux portions et en examinant le pouvoir rotatoire, on constate pour la portion qui passe la première $[\alpha]_D = 30°$, pour l'autre $[\alpha]_D = 38°.75$.

En soumettant l'essence purifiée à une distillation dans un courant de vapeur, l'eau recueillie dans le récipient avait une réaction acide et, après évaporation, elle donna

une masse résineuse jaune brunâtre, tandis qu'il restait dans le ballon une résine plus dense que l'eau qui, après refroidissement, formait une masse dure.

L'essence, sous l'influence de l'eau bouillante, avait donc subi une décomposition assez profonde.

Des cristallisations répétées de l'essence brute dans l'acide acétique et dans l'alcool m'ont donné enfin un produit, fondant de 76° à 78°. La cristallisation est assez difficile et souvent il se précipite une huile épaisse, qui ne se solidifie peu à peu qu'après l'introduction d'un fragment du produit cristallisé.

Analyses: I. Subst. 0.2053 gr.; CO_2 0.6115 gr.; H_2O 0.2195 gr.
„ II. Subst. 0.1995 gr.; CO_2 0.595 gr.; H_2O 0.213 gr.
Trouvé: I. C 81.23 H 11.87; II. C 81.34 H 11.86.
Calculé pour $C_{15}H_{26}O$: C 81.08 H 11.71.

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique:

Substance.	Dissolvant (Benzène).	Abaissem. du point de congélation.	Trouvé. M.	Théorie pour $C_{15}H_{26}O$.
0.600 gr.	14.25 gr.	0°.89	232	222
0.801 gr.	14.4 gr.	0°.95	228	

Le produit cristallisé, auquel je donnerai le nom de gonystylol, pourrait être, selon sa composition, un alcool sesquiterpénique.

En soumettant le gonystylol à une distillation dans le vide, on obtient un liquide incolore, bouillant de 164°—166° sous une pression de 17 m.m., et qui bientôt se solidifie. Une cristallisation dans l'alcool fournit de beaux cristaux soyeux, ressemblant à l'amiante. Le point de fusion était à 82°.

Analyse: Subst. 0.200 gr.; CO_2 0.5935 gr.; H_2O 0.213 gr.
Trouvé: C 80.93 H 11.83.
Théorie pour $C_{15}H_{26}O$: C 81.08 H 11.71.

C'est donc du gonystylol plus pur qu'on ne pourrait l'obtenir par recristallisation du produit brut. La quantité

qui me restait n'était pas suffisante pour une nouvelle purification.

Le pouvoir rotatoire du produit fondant à 82° a été déterminé en solution dans l'alcool absolu. J'ai trouvé $[\alpha]_D^{17} = +30°$. Le guajol donne la même valeur mais en sens inverse.

En chauffant le gonystylol avec 2 ou 3 fois son poids d'acide formique, il se forme un hydrocarbure qu'on purifie par une distillation avec de l'eau. Cet hydrocarbure, que je nommerai gonystylène, est un liquide incolore, assez mobile, qui ne se solidifie pas par refroidissement. Sous une pression de 17 m.m. il passe de 135°—155°. La plus grande partie bout de 137°—139°. La densité de cette fraction était de 0.9183 à 17°.

Analyse: 0.2362 gr.; CO_2 0.7606 gr.; H_2O 0.2556 gr.
Trouvé: C 87.82 H 12.02
Théorie pour $C_{15}H_{24}$: C 88.23 H 11.76.

Pouvoir rotatoire du gonystylène en solution dans l alcool absolu: $[\alpha]_D^{17} = +40°$.

L'hydrocarbure dérivant du guajol, le guajène, présente un pouvoir rotatoire contraire, soit $[\alpha]_D^{20} = -40°.35$. [1])

C'est un fait remarquable et qui mérite un examen plus détaillé, que le guajol et le guajène ont le même pouvoir rotatoire que le gonystylol et le gonystylène, mais en sens inverse.

La présence de deux liaisons éthyléniques dans le gonystylène est indiquée par la réfraction moléculaire, qu'on trouve égale à 66.7 ($n_D^{15} = 1.5134$; $d^{15} = 0.918$).

La valeur théorique, calculée pour $C_{15}H_{24}$ avec deux liaisons éthyléniques, est de 66.15.

Quand on traite le gonystylène en solution dans l'éther absolu à basse température avec le gaz chlorhydrique, la masse se colore en rouge, sans qu'il se forme de précipité. Après avoir éliminé l'éther par évaporation, j'ai obtenu un

---

[1]) Arch. d. Pharm. **241**, 43.

résidu sirupeux, qui n'a pas fourni de produit défini. Avec le gaz bromhydrique le résultat n'était pas favorable non plus.

Le gonystylène se combine avec le brome. En versant à—15° du brome, dissous dans l'éther, dans une solution de l'hydrocarbure dans le même dissolvant, la couleur du brome disparaît et on obtient un produit visqueux qui, d'abord incolore, prend peu à peu une couleur foncée. Il n'a pas été possible d'en faire l'étude.

En traitant l'hydrocarbure en solution dans l'acide acétique avec de l'acide sulfurique dilué, selon la méthode de Bertram et Walbaum [1]), je n'ai pu constater la formation d'un alcool correspondant. Par une distillation avec de l'eau on peut récupérer pour la plus grande partie le gonystylène, tandis que dans le ballon reste une masse noire et poreuse.

Utrecht.

Lab. d. Chim. org. de l'Univ.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **49** (1894) 1—2.

La présence de québrachite dans le latex de Hevea brasiliensis,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

Le latex de Hevea brasiliensis est coagulé par de l'alcool et la solution alcoolique, évaporée partiellement au bain-marie, cristallise après quelque temps. La masse brune est séchée sur du papier buvard et ensuite dissoute dans de l'eau chaude. Après filtration on ajoute de l'acétone à la solution refroidie et, après quelques heures ou plus vite, par l'addition d'un fragment de cristal, la couche inférieure vient à cristalliser. Les cristaux sont lavés quelques fois par de l'acétone chaude, ensuite séchés sur du papier buvard et dissous dans de l'eau chaude; la solution est enfin évaporée sur de l'acide sulfurique. Ainsi on obtient des cristaux grands et magnifiques, qui fondent de 190—191°. M. TANRET [1]) indique pour le point de fusion de la québrachite 186—187°.

Les cristaux sont très difficilement solubles dans l'alcool fort, dans l'acétone et dans l'éther.

0.2684 gr. donnèrent 0.4217 gr. CO_2 et 0.1835 gr. H_2O.
0.2040 gr. „ 0.3223 gr. CO_2 et 0.1445 gr. H_2O.
Trouvé: C 42.86, 43.09; H 7.60, 7.84.
Calculé pour $C_7H_{14}O_6$: C 43.29; H 7.22.

---

[1]) Ber. 23, [3], p. 26.

Une solution aqueuse de 8 % dans un tube de 2 d.M. de longueur dévia à 28° le plan de polarisation de —12° 50′.

Donc $[\alpha]_{D28°} = -80°.2$. M. TANRET a trouvé pour la québrachite $[\alpha]_D = -80°$.

Quand le corps est chauffé avec de l'acide iodhydrique (environ 1 heure) au réfrigérant ascendant, il se dédouble en iodure de méthyle et en inosite lévogyre. Celle-ci est obtenue par évaporation de la solution iodhydrique dans un bain de glycérine. Le résidu se prend en masse par l'addition d'acétone. Après filtration il est dissout dans de l'eau chaude et la solution est évaporée partiellement au bain-marie. Le point de fusion des aiguilles qui se déposent est de 236°; M. TANRET indique 238°. Une solution aqueuse de 4 % dans un tube de 2 d.M. dévia à 28° C. le plan de polarisation de —5° 8′.

Trouvé $[\alpha]_D = -64°.1$; M. TANRET indique $[\alpha]_D = -65°$ [1]).

Le nombre des groupements CH_3, transformés en CH_3I par ce dédoublement, fut déterminé selon la méthode de ZEISEL.

0.2200 gr. donnèrent 0.2450 gr. AgI.

Trouvé: CH_3 7.1;

Calculé pour $C_6H_{11}O_5 . O . CH_3$: CH_3 7.6.

Buitenzorg, Septembre 1905.

[1]) L'extrait dans les „Berichte", comme aussi le BEILSTEIN, donne —55°. LANDOLT, Das opt. Drehungsvermogen (1898) p. 467 indique —65°.

Les acides monosulfobenzoïques et leurs nitrodérivés obtenus par l'action de l'acide nitrique réel,

PAR *M.* H. J. TAVERNE.

Introduction.

J'ai étudié en 1897 [1]) l'action de l'acide nitrique réel sur les amides, les méthylamides et les diméthylamides des acides benzoïque, phénylacétique et phénylpropionique, dans le but de connaître l'influence qu'exerce une chaîne latérale d'une certaine longueur sur le phénomène de la nitration; MONTAGNE [2]) a ensuite recherché quelle influence exerce sur ce phénomène la présence d'un groupement négatif dans l'acide benzoïque, et il a choisi à cet effet les trois acides chlorobenzoïques, leurs amides, leurs méthylamides, leurs diméthylamides et leurs éthers méthyliques.

Il était également intéressant d'étudier l'action de l'acide nitrique réel sur les isomères de l'acide benzoïque sulfoné; en effet le groupement négatif a ici une fonction acide et diffère ainsi du chlore. Mais je me suis heurté dans cette recherche à une difficulté; en effet, la littérature donne, à l'exception de l'acide o. sulfobenzoïque, très peu de renseignements sur ces acides, de sorte que les indices de leur pureté laissent beaucoup à désirer.

---

[1]) Rec. XVI, (1897), 33 et 253.
[2]) Rec. XIX, (1900), 46.

J'ai dû, par conséquent, commencer par préparer ces acides à l'état pur, afin de pouvoir établir leurs constantes et de controler la pureté de mes matières premières. De plus les acides sulfobenzoïques nitrés, pour autant qu'ils sont connus, sont aussi trop peu étudiés au point de vue des indices qui permettent d'établir leur pureté, (indices quelques fois même en contradiction entre elles) pour s'y fier dans leur identification.

J'ai donc d'abord établi les propriétés des acides sulfobenzoïques et de ceux de leurs dérivés nitrés à l'état pur, qui sont susceptibles de se produire par nitration au moyen de l'acide nitrique.

A. Les trois acides monosulfobenzoïques.

a. *Préparation et propriétés de l'acide o. sulfobenzoïque.*

Cet acide a été obtenu déjà par plusieurs chimistes, notamment par Fahlberg et Remsen [1]), par Wiesinger [2]), par Brackett et Hayes [3]) (qui ont considéré le sel acide d'ammonium pour l'acide libre, ainsi que Remsen et Linn [4]) l'ont plus tard démontré), par Fahlberg et List [5]), par Remsen et Dohme [6]), Fahlberg et Barge [7]), par les Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning [8]), par List et Stein [9]), et par Krannich [10]).

---

[1]) B.B. XII, (1879) 473 et Frdl. I, 590.
[2]) B.B. XII, (1879), 1349.
[3]) Amer. Chem. Journ. IX, (1887), 399.
[4]) Amer. Chem. Journ. XI, (1889), 73.
[5]) B.B. XXI, (1888), 242.
[6]) Amer. Chem. Journ. XI (1889), 332.
[7]) B.B. XXII, (1889), 754.
[8]) Frdl. III, 903.
[9]) B.B. XXXI (1898), 1668.
[10]) B.B. XXXIII, (1900), 3485.

J'ai suivi dans les grandes lignes la méthode de préparation indiquée par ce dernier auteur, et j'ai donc pris comme point de départ la saccharine; le produit provenait de Fahlberg et List et portait l'étiquette: „Raffinirtes Saccharin, 550 mal so süss wie Zucker. Reines Benzoësäure-sulfinid".

J'ai fait bouillir 50 gr. de ce produit avec 500 c.c. d'eau et 150 c.c. d'acide chlorhydrique concentré, pendant 5 à 6 heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La masse était complètement dissoute en un liquide peu coloré, dépourvu de saveur sucrée. En évaporant au bain-marie, l'acide chlorhydrique a été en grande partie éliminé; par refroidissement j'ai obtenu des cristaux du sel acide d'ammonium de l'acide orthosulfobenzoïque. Après avoir été finement pulverisés, ces cristaux ont été desséchés au bain-marie et puis dans le vide sur de l'acide sulfurique, afin d'éliminer les dernières traces d'acide chlorhydrique. Après deux cristallisations dans l'eau j'ai obtenu de grands cristaux tabulaires incolores.

J'ai ensuite fait bouillir 50 gr. du sel ainsi préparé avec 80 gr. d'hydroxyde de baryum et environ 1 $^1/_2$ litre d'eau, jusqu'à cessation complète de dégagement d'ammoniaque; j'ai éliminé l'excès de baryte par de l'acide carbonique, et après évaporation j'ai obtenu le sel neutre de baryum. Enfin au moyen d'une quantité exactement calculée d'acide sulfurique j'ai décomposé le sel de baryum et isolé l'acide lui-même. L'évaporation du liquide a donné d'abord une poudre cristalline de fines petites aiguilles, peu solubles dans l'eau et assez solubles dans l'éther, présentant les propriétés de l'acide parasulfamidobenzoïque; ce produit a été purifié par dissolution dans l'éther.

La solution aqueuse donne par concentration une cristallisation d'acide orthosulfobenzoïque en petites masses cristallines rayonnées qui, après une recristallisation de l'eau, se sont transformées en beaux cristaux transparents allongés, présentant parfois une longueur de 10 à 12 c.m. Après plusieurs cristallisations répétées, cet acide fond à 70°.

Le dosage de l'eau a donné le résultat suivant: 0.4627 gr. de substance dans un tube à dessiccation de Liebig, ont perdu sous l'influence d'un courant d'air sec à 105° 0.0978 gr. jusqu'à poids constant, soit 21.13 %.

L'analyse de l'acide anhydre a donné les chiffres suivants: 0.2098 gr. de substance [1]) ont donné 0.3186 gr. CO_2 et 0.0605 gr. H_2O, soit C = 41.41 % et H = 3.20 %.

Il en résulte que l'acide hydraté contient 3 H_2O, puisque C_6H_4 (SO_3H) (CO_2H), 3 H_2O contient 21.09 % d'eau. La théorie donne pour l'acide anhydre C = 41.58% et H = 2.97%.

Le dosage du soufre, par fusion avec de la soude et du salpêtre, a donné pour 0.2450 gr. de substance 0.2798 gr. $BaSO_4$, soit S = 15.68 %; la théorie donne S = 15.84 %.

L'acide anhydre fond à 141°. (Krannich a trouvé 134°). Pour ce qui concerne l'acide hydraté, il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène, le sulfure de carbone et l'éther de pétrole. Il n'est pas hygroscopique et présente plutôt une tendance à s'effleurir; il perd, surtout quand on le chauffe doucement dans le vide, très lentement toute son eau de cristallisation. Quand on chauffe l'acide au-dessus de 125°, en prenant soin d'éliminer l'eau qui se dégage, il laisse sublimer son anhydride. L'acide aqueux est hygroscopique et un peu soluble dans l'éther aqueux. Quand le produit ne s'est pas formé à trop haute température, il est blanc pur; mais quand on le chauffe longtemps au-dessus de 110°, il se colore. Comme tous les acides sulfoniques, il réagit sur le papier congo.

b. *Préparation et propriétés de l'acide métasulfobenzoïque.*

Des trois isomères, c'est l'acide métasulfobenzoïque qui est connu depuis le plus longtemps, mais qui en même temps est le moins bien défini. Il a été préparé en premier

---

[1]) Au sujet de la combustion de combinaisons contenant le groupement SO_3H voir pag. 71.

lieu par MITSCHERLICH [1]), et puis par FEHLING [2]). Contrairement à l'opinion de MITSCHERLICH qui considérait l'acide comme formé d'acide benzoïque et d'acide sulfurique, FEHLING dit: „Diese Säure enthält demnach keine Schwefelsäure, sondern Unterschwefelsäure". LIMPRICHT et USLAR [3]) ont démontré la présence d'un radical acide, notamment de l'acide moins deux groupements hydroxyliques. L'acide métasulfobenzoïque a encore été préparé par BUCKTON et HOFMANN [4]), KÄMMERER et CARIUS [5]), BARTH [6]), WIESINGER et VOLLBRECHT [7]) et OFFERMANN [8]). J'ai moi même préparé l'acide de deux manières.

1°. Par décomposition de l'éther éthylique de l'acide métasulfamidobenzoïque [9]). Cet éther a été chauffé avec deux fois son poids d'acide sulfurique à 90 %, jusqu'à dissolution complète, et la dissolution obtenue a été versée dans de l'eau. J'ai ajouté ensuite un excès de carbonate de baryum précipité et délayé dans l'eau, et j'ai chauffé, ce qui a provoqué un dégagement d'ammoniaque. Après cessation complète du dégagement j'ai filtré, et décomposé le sel neutre de baryum formé par addition d'acide chlorhydrique; j'ai obtenu ainsi le sel acide de baryum difficilement soluble, qui se dépose par évaporation et que j'ai purifié par cristallisations répétées dans l'eau. Après décomposition par l'acide sulfurique en quantité calculée j'ai évaporé la solution de l'acide; ce dernier cristallise dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré. Anhydre il fond à 140° et possède les propriétés décrites ci-après.

---

[1]) Pogg. Ann. der Phys. u. Chemie XXXII (1834), 227.
[2]) Ann. XXVII (1838), 322.
[3]) Ann. CII (1857), 239.
[4]) Ann. C (1856), 155.
[5]) Ann. CXXXI (1864), 155.
[6]) Ann. CXLVIII (1868), 33.
[7]) B.B. X (1877), 1715.
[8]) Ann. CCXXX (1894), 6.
[9]) Cet éther m'a été remis gracieusement par M.M. FAHLBERG et LIST, que je remercie ici de leur obligeance.

2°. Par la méthode de Offermann en sulfonant l'acide benzoïque au moyen d'acide sulfurique fumant contenant 20% d'anhydride. Je n'ai cependant pas suivi la méthode, indiquée aussi par Gattermann [1]), qui consiste à verser le produit de la réaction dans une solution de chlorure de sodium, mais j'ai saturé l'acide, comme plus haut, au moyen de carbonate de baryum précipité et humide, et j'ai isolé l'acide de la même manière.

L'acide a été ensuite dissout dans aussi peu d'eau que possible et desséché sur de l'acide sulfurique dans le vide; il cristallise en masses présentant la forme de choux-fleur, composées d'aiguilles disposées en bouquets. Par cristallisation fractionnée j'ai séparé trois portions qui, séparées de l'eau-mère, ont été pressées entre des feuilles de papier à filtrer.

On ne trouve dans la littérature que de rares indications concernant les propriétés de cet acide. Mitscherlich [2]) signale que cet acide se présente sous la forme d'une masse cristalline qui se liquéfie à l'air, mais qui se dessèche de nouveau à l'air sec; Kämmerer et Carius [3]) ont obtenu une masse blanche cristalline fondant vers 80°, qui se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool et qui est hygroscopique. Wiesinger et Vollbrecht [4]) décrivent l'acide comme composé de cristaux hygroscopiques. Les trois portions d'acide, que j'ai obtenues par fractionnement, fondent toutes à 98°. L'acide exposé à l'air, ou placé dans un exsiccateur sur de l'acide sulfurique, s'effleurit. Au bout de trois mois, j'ai retrouvé dans l'exsiccateur un acide complètement anhydre. Une solution aqueuse saturée de l'acide cristallise à l'air; à l'air humide l'acide se liquéfie. L'acide anhydre est lui-même très hygroscopique.

---

[1]) B.B. XXIV (1891), 2121.
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.
[4]) Loc. cit.

Un dosage de l'eau de cet acide a montré que 0.988 gr. de substance, desséchée à 150° jusqu'à poids constant, perdent 0.1526 gr., soit 15.44 %; 1.5462 gr. de substance, traités de la même manière, ont perdu 0.2346 gr., soit 15.17 %. La théorie donne pour $C_6H_4(SO_3H)(CO_2H) + 2\,H_2O$: 15.12 %.

L'acide anhydre pur fond à 141°.

L'acide contenant son eau de cristallisation est très facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther de pétrole; l'acide anhydre est légèrement soluble dans l'éther.

Au cours de la purification de l'acide, j'ai constaté qu'une solution concentrée de l'acide tient du sulfate de baryum en dissolution. Dans un essai que j'ai effectué pour préparer de l'acide pur aux dépens du sel de plomb, j'ai constaté que le plomb ne se laisse pas complètement précipiter d'une solution concentrée au moyen de l'hydrogène sulfuré.

L'analyse de l'acide hydraté a donné les résultats suivants: 0.2336 gr. d'acide ont donné 0.3006 gr. CO_2 et 0.0926 gr. H_2O, soit C = 35.09 % et H = 4.40 %. La théorie donne pour $C_7H_6SO_5 + 2\,H_2O$: C = 35.29 % et H = 4.20 %. Un dosage du soufre, exécuté comme pour l'acide orthosulfobenzoïque, a donné, aux dépens de 0.3274 gr. de substance, 0.3178 gr. $BaSO_4$, soit S = 13.32 %; la théorie exige 13.44 %.

c. *Préparation de l'acide parasulfobenzoïque.*

Cet acide a été d'abord préparé par Remsen [1]), puis par Rudnew [2]), Wiesinger et Vollbrecht [3]), Hart [4]) et Sebor [5]).

J'ai préparé cet acide de deux manières:

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1871, 297.
[2]) Ann. Ch. CLXXIII (1874), 16.
[3]) B.B. X (1877), 1715.
[4]) Amer. Chem. Journ. 1 (1879), 342.
[5]) Zeitschrift f. Electroch. IX, (1903), 370.

1°. Aux dépens de l'acide parasulfamidobenzoïque [1]). 25 Gr. de ce produit ont été mélangés avec 45 gr. d'acide sulfurique concentré et 5 gr. d'eau, et puis chauffés jusqu'à complète dissolution. La solution encore chaude est ensuite versée dans de l'eau et puis traitée par 80 gr. de carbonate de baryum précipité, de manière à éliminer la plus grande partie de l'acide sulfurique. Après ébullition j'ai filtré et alcalinisé avec de l'eau de baryte.

J'ai préféré suivre cette méthode plutôt que de neutraliser complètement avec du carbonate de baryum, parce que le sel acide de baryum de l'acide parasulfobenzoïque qui se forme est très peu soluble dans l'eau, et ne se transforme pas facilement en sel neutre plus soluble quand on traite par le carbonate de baryum la masse épaisse; de plus le sulfate d'ammonium formé se décompose plus rapidement par ébullition avec la baryte que par ébullition avec le carbonate de baryum.

Le liquide, alcalinisé par la baryte et chauffé pour éliminer l'ammoniaque, est ensuite traité par un excès d'acide chlorhydrique concentré, ce qui provoque la séparation de parasulfobenzoate acide de baryum, que l'on peut recueillir sur un filtre après refroidissement.

On fait cristalliser deux fois dans l'eau bouillante, et on obtient ainsi de belles aiguilles blanches. Le sel, dissout dans l'eau bouillante et traité par une quantité exactement calculée d'acide sulfurique, donne l'acide qui reste en dissolution. En évaporant la solution l'acide se dépose en cristaux complètement incolores; il fond à 94° et présente les propriétés que je décris plus loin.

Le dosage de l'eau de l'acide, comprimé entre des feuilles de papier à filtrer, a donné les résultats suivants: 0.9018 gr. de substance, chauffés jusqu'à poids constant à 130°, ont perdu 0.2054 gr., soit 22.77 %; la théorie donne 21.09 % pour $C_6H_4(SO_3H)(CO_2H)$.

---

[1]) Cet acide m'a été offert gracieusement par M.M. Fahlberg et List. auxquels j'exprime ici toute ma reconnaissance

2°. Aux dépens de l'acide paratoluènesulfobenzoïque par oxydation aux moyen du permanganate de potassium selon HART [1]). J'ai d'abord préparé l'acide paratoluènesulfonique d'après la méthode de CRAFTS [2]), qui a donné d'excellents résultats. Le point de fusion de cet acide est 102°. J'ai comparé avec le produit obtenu un acide provenant de SCHUCHARDT, grisâtre et contenant du baryum. En épuisant par de l'alcool froid qui ne dissout pas le sel de baryum, je suis parvenu à une purification convenable. J'ai ensuite transformé l'acide en sel de calcium, lequel a été oxydé par le permanganate de potassium. Le produit de la réaction, transformé en sel acide de baryum, a donné pour 50 gr. d'acide paratoluènesulfonique 50 gr. de sel de baryum (60 gr. prévus par la théorie). Aux dépens de ce sel j'ai obtenu au moyen d'acide sulfurique une solution d'acide parasulfobenzoïque.

Au sujet de ses propriétés, il est seulement signalé par REMSEN [3]) comme cristallin et non hygroscopique; un point de fusion au-dessus de 200° avec décomposition ne peut être considéré comme un critérium suffisant, surtout quand on n'indique pas la teneur en eau du produit dont on a établi le point de fusion.

Je puis signaler les propriétés suivantes. Une solution concentrée mise à évaporer sur de l'acide sulfurique abandonne par cristallisation des cristaux efflorescents, consistant en petites aiguilles blanches, grasses au toucher, fondant à 94°. Chauffé à 130° jusqu'à poids constant, l'acide, par quantité de 0.6594 gr., perd 0.1422 gr., soit 21.56 %; la théorie donne pour $C_6H_4(CO_2H)(SO_3H) + 3\,H_2O$: 21.09 %. Lorsque le produit est impur, ne fût-ce que souillé par quelques fibres de papier, il se colore en noir, surtout à chaud.

Dans le vide et sur l'acide sulfurique, l'acide perd au

---

[1]) Loc. cit.

[2]) B.B. XXXIV (1901), 1352.

[3]) Loc. cit.

bout de quelque temps toute l'eau de cristallisation; puis il s'abîme visiblement et on aperçoit sortir de la masse de petites aiguilles cristallines, qui se réunissent autour d'un point central. L'acide anhydre fond à 259—260°.

L'acide hydraté n'est pas hygroscopique et se décompose plutôt à l'air; il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool; l'acide anhydre est légèrement soluble dans l'éther.

L'analyse de l'acide hydraté a donné les résultats suivants: 0.2006 gr. de substance donnèrent 0.2412 gr. CO_2 et 0.0868 gr. H_2O, soit $C = 32.79\,\%$ et $H = 4.80\,\%$. Un dosage de soufre a donné pour 0.3922 gr. de substance 0.3090 gr. $BaSO_4$, soit $S = 12.40\,\%$. La théorie donne pour $C_7H_6SO_5 + 3\,H_2O$: $C = 32.01\,\%$, $H = 4.68\,\%$ et $S = 12.50\,\%$.

B. Nitration des trois acides monosulfobenzoïques.

Considérations générales.

J'ai effectué la nitration en opérant sur un gr. de l'acide anhydre, traité par 5 à 6 gr. d'acide nitrique; j'ai employé l'acide anhydre, parce qu'un essai préliminaire m'a montré que, pour l'acide hydraté, la nitration n'est que partielle; en opérant par exemple sur l'acide o. sulfobenzoïque hydraté, j'ai obtenu dans un dosage d'azote sur 0.2908 gr. de produit de réaction seulement 2.4 c.c.m. d'azote à 18° et sous 763 m.m., soit 0.96 %, tandis que $C_7H_5SNO_7$ exige 5.66 % d'azote.

Après avoir dissout la substance dans l'acide nitrique, j'ai éliminé l'excès de dissolvant dans le vide sur de la potasse caustique; en effet le produit de la réaction ne se laisse pas séparer par l'eau, et ne se laisse pas obtenir aux dépens de sa solution aqueuse. J'ai constaté plus tard que le résultat ne variait pas lorsque je chassais l'acide nitrique vers 50°.

Ainsi qu'il résulte des analyses faites, on n'introduit dans

la molécule qu'un seul groupe NO_2; j'ai dû alors déterminer la position relative de ce groupe. Je n'ai pu éliminer le groupement sulfonique et le remplacer par un atome d'hydrogène; en effet SEELIG [1]) a remarqué que le groupe nitro rend plus difficile l'élimination du groupement sulfonique. En fondant avec de la potasse pour remplacer le groupement par OH, je n'ai pas obtenu de résultat ou bien des résultats incertains.

Conformément aux recherches de BARBAGLIA et KEKULÉ [2]) qui ont réussi à remplacer le groupement sulfonique de l'acide benzènesulfonique par le chlore au moyen du pentachlorure de phosphore, j'ai essayé si cette méthode était applicable aux produits étudiés, sans devoir craindre des réactions accessoires importantes.

J'ai d'abord fait des essais avec les acides sulfobenzoïques eux-mêmes, et ensuite avec deux acides nitrosulfobenzoïques connus, à savoir l'acide m. nitro. p. sulfobenzoïque et l'acide p. nitro. o. sulfobenzoïque.

J'ai eu recours à la méthode suivante qui m'a donné les résultats consignés ci-après: 2 gr. des acides sulfobenzoïques anhydres ont été traités par 7 gr. de pentachlorure de phosphore, soit un peu plus de 3 molécules, et chauffés au bain d'huile pendant 2 heures jusqu'à 165—170° dans un ballon muni d'un tube ascendant rodé. J'ai alors versé le produit de la réaction dans de l'eau, et j'ai chauffé jusqu'à ce que le tout soit dissout. Dans le cas de l'acide o. sulfobenzoïque il s'est produit par refroidissement des cristaux aiguillés qui, purifiés par cristallisation, étaient exempts de soufre, contenaient du chlore et présentaient le point de fusion de l'acide o. chlorobenzoïque, notamment 139° [3]).

De la même manière l'acide m. sulfobenzoïque donna l'acide

---

[1]) Org. Reaktionen und Reagentien. Stuttgart, 1892; 347.

[2]) B.B. V (1872), 876.

[3]) KEKULÉ [Ann. CXVII (1861), 157] donne 137°, GRAEBE [Ann. CCLXXVI (1893), 55] 138° et MONTAGNE [Rec. XIX (1900), 50] 140°.

m. chlorobenzoïque avec un point de fusion de 153° [1]).

Pour l'acide p. sulfobenzoïque le produit de la réaction ne se dissout pas dans l'eau; j'ai dû traiter par la potasse caustique et puis séparer par acidification l'acide p. chlorobenzoïque de son sel potassique; le point de fusion trouvé est 235° [2]).

Il en résulte au point de vue des acides sulfobenzoïques: 1° que le groupement sulfonique est remplacé par du chlore, 2° que ce chlore prend la place du groupement sulfonique, 3° qu'un seul atome de chlore entre dans la molécule.

J'ai étudié alors aussi de la même façon les acides nitrosulfobenzoïques.

L'acide m. nitro. p. sulfobenzoïque a été préparé d'après la méthode indiquée par HART [3]), en introduisant 20 gr. de p. sulfobenzoate de baryum dans 100 gr. d'un mélange à parties égales d'acides sulfurique et nitrique fumants, et puis en éliminant l'excès d'acide nitrique à la flamme libre [4]). Après avoir transformé le produit de la réaction en un sel de baryum, j'en ai obtenu par des cristallisations répétées l'acide fondant à 125°—126°. Je n'ai pu obtenir le point de fusion de 130°—131° indiqué par HART [5]). L'acide contenant de l'eau de cristallisation se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool, tandis que HART prétend qu'il est difficilement soluble dans ce dernier dissolvant.

En dosant l'eau de l'acide, comprimé entre du papier à filtrer, j'ai trouvé que 0.5986 gr. de substance, desséchée à

---

[1]) BEILSTEIN [Ann. CXXXIII (1865), 243] donne 153°, MONTAGNE (loc. cit.) 157.5—158°.

[2]) BEILSTEIN et SCHLUN [Ann. CXXXIII (1865), 243] donnent 236° MONTAGNE (loc. cit., 53) 236°.5.

[3]) Amer. Chem. Journ. I (1879) 343.

[4]) Et pas sur un bain-marie, ainsi que BEILSTEIN l'indique par erreur dans son Handbuch der Org. Chem., 3e Ed., T. II, 1306.

[5]) Loc. cit.

130° jusqu'à poids constant, perdent 0.0768 gr., soit 12.83 %. La théorie exige pour $C_7H_5SNO_7 + 2H_2O$: 12.72 % d'eau.

J'ai chauffé 2 gr. de l'acide hydraté avec un excès (8.5 gr.) de pentachlorure de phosphore comme pour les acides sulfoniques, mais en élevant la température jusqu'à 180 à 200° pendant 3 heures. Je n'ai pu décomposer par l'eau le produit de la réaction, et j'ai dû par conséquent traiter par de la potasse et puis mettre l'acide en liberté au moyen d'acide chlorhydrique. Comme le produit présentait une coloration brune, j'ai essayé de le purifier au moyen du sel de calcium, mais l'acide séparé n'avait pas encore un point de fusion constant. C'est pourquoi je l'ai distillé dans un courant de vapeur d'eau, et alors j'ai obtenu un produit tout à fait blanc exempt d'azote et de soufre, et qui avait le point de fusion de l'acide méta- para-dichlorobenzoïque, notamment 201°.

Après la distillation, il s'est séparé dans le ballon distillatoire une substance qui, recristallisée de l'eau, a donné des aiguilles faiblement colorées contenant du chlore et de l'azote, mais exemptes de soufre, et fondant à 178—179°. Hübner [1]) donne pour le point de fusion de l'acide m. nitro. p. chlorobenzoïque 178—180°, Montagne [2]) donne 181°.5.

Il en résulte que non seulement le groupement sulfonique, mais aussi le groupement nitré se laissent remplacer par le chlore. Je n'ai pas recherché dans quelles conditions l'un des groupes ou les deux groupes se laissent substituer. J'ai observé en outre que la position des substituants ne se modifie pas, qu'il n'entre pas plus de chlore dans la molécule, ce qui fait que le pentachlorure de phosphore permet d'indiquer la position du groupement nitré.

L'acide p. nitro. o. sulfobenzoïque a été obtenu selon le schéma suivant:

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1866, 615.
[2]) Rec. XIX (1900), 55.

paranitrotoluène ⟶ acide p. nitro. o. toluènesulfonique ⟶ acide p. nitro. o. sulfobenzoïque.

J'ai traité le p. nitrotoluol par 4 fois son poids d'acide sulfurique fumant au bain-marie, aussi longtemps que, par dilution au moyen d'eau, il ne se précipitait plus de produit non transformé. Après avoir versé le mélange dans trois fois sa quantité d'eau, il cristallisa par refroidissement un produit qui avait le point de fusion de l'acide p. nitro. o toluolsulfonique, notamment 134°. Après avoir transformé en un sel de baryum et séparé l'acide aux dépens de ce sel, j'ai préparé le sel de potassium qui a été oxydé selon Kastle [1]) au moyen de permanganate de potassium en solution alcaline.

L'acide ainsi formé se présentait sous la forme de cristaux jaune pâle, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, déliquescents à l'air humide. Ces cristaux fondaient à 76° [2]) en une masse gélatineuse.

Après dessiccation à 130—140°, le produit fond à 147° [3]); 0.8432 gr. de substance perdent ainsi 0.1088 gr. ou 12.40 %. La théorie exige pour $C_7H_5SNO_7 + 2\,H_2O$: 12.78 %. Cet acide a également été traité par le pentachlorure de phosphore d'après la méthode indiquée. Mais la réaction a laissé à désirer et le rendement en produit chloré a été moindre, car une grande quantité d'acide inaltéré a été retirée du mélange chloruré. J'ai obtenu le meilleur résultat en chauffant 6 gr. d'acide avec 25 gr. de pentachlorure de phosphore à 170°, et j'ai distillé le produit de la réaction dans le vide. En faisant bouillir le distillat avec de l'eau, j'ai obtenu un acide cristallisé, fondant sous l'eau, contenant du chlore et de l'azote, mais pas de soufre. Le point de fusion était celui de l'acide o. chloro. p. nitrobenzoïque, notamment 138°.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. XI (1889), 177.

[2]) Hausser donne 71—72°. Bull. Soc. Chim. Paris (3) VI (1891), 395.

[3]) D'après Hausser (Loc. cit.) 146°.

Quoique les données exactes ne soient pas indiquées ici, pour que la réaction s'accomplisse de la manière la plus avantageuse possible, il n'en est pas moins démontré que le groupement sulfonique est remplacé par du chlore, ce qui peut servir à la démonstration de la constitution de la molécule.

Nitration de l'acide orthosulfobenzoïque.

L'action de l'acide nitrique se fait sous dégagement de chaleur. Après avoir éliminé l'acide nitrique, ainsi que j'ai décrit précédemment, il resta une masse sirupeuse, que j'ai placée dans le vide sur de l'acide sulfurique; elle a commencé à cristalliser et s'est transformée, au bout de deux jours et après avoir agité à plusieurs reprises, en une masse porcelanique [1]). Cette masse devient molle vers 90° et fond complètement à 144°.

Cette substance est très hygroscopique, presque insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole, le benzène et le chloroforme. Dans l'alcool et dans l'eau elle est soluble en toutes proportions et donne un liquide coloré faiblement en jaune. Un dosage d'azote a donné aux dépens de 0.3936 gr. 17.4 c.c. d'azote à 18° et sous 768 m.m. de pression barométrique, soit 5.13 % d'azote.

La théorie donne pour $C_7H_5SNO_7$: 5.66 %.
$C_7H_5SNO_7 + H_2O$: 5.28 %.
$C_7H_5SNO_7 + 2\,H_2O$: 4.98 %.

Il en résulte que probablement il n'y a qu'un groupement nitré [2]) dans la molécule.

Comme je ne suis pas parvenu à obtenir un point de fusion bien défini, j'ai eu lieu de supposer que le produit

---

[1]) J'ai réussi une fois, en évaporant la solution aqueuse dans le vide sur de l'acide sulfurique, à obtenir un produit cristallisé.

[2]) Un acide dinitré exigerait 7.14 % d'azote, à moins de contenir 8 molécules d'eau, ce qui abaisserait alors la teneur en azote à 5.22 %.

de la réaction n'était pas simple, ce qui fut d'ailleurs confirmé dans la suite: en effet en dissolvant l'acide dans beaucoup d'eau et en neutralisant la solution avec de l'eau de baryte, il se précipita une petite quantité d'un sel neutre de baryum très difficilement soluble. En filtrant de ce sel et évaporant le filtrat jusqu'à cristallisation, il se produit un sel coloré en jaune pâle, présentant l'aspect de fines aiguilles groupées concentriquement. Par cristallisation fractionnée j'ai séparé 5 portions qui présentaient tant macroscopiquement que microscopiqu ment le même aspect.

L'analyse du sel a donné le résultat suivant:

1.0886 gr. de substance ont perdu 0.1360 gr., soit 12.49 % d'eau [1]).

0.4360 gr. de sel desséché, chauffés avec de l'acide sulfurique, ont donné 0.2906 gr. $BaSO_4$, soit 39.19% Ba, ce qui correspond avec un sel $C_6H_3 \left.\begin{matrix} COO \\ NO_2 \\ SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + 3H_2O$, pour lequel la théorie exige 12.38 % d'eau et 39.14 % de baryum.

Aux dépens des diverses fractions du sel j'ai mis l'acide en liberté et j'ai transformé celui ci ensuite en sel acide de potassium, qui cristallise en fines aiguilles de sa dissolution aqueuse chaude. Ce sel a montré les mêmes propriétés dans ses diverses fractions. Une analyse de ce sel a donné le résultat suivant:

0.3592 gr., chauffés à 150°, ont perdu 0.0230 gr. ou 6.06 % d'eau. La théorie donne pour $C_7H_4O_7NSK + H_2O$ 5.94 %.

0.2648 gr. du sel hydraté, évaporés, avec de l'acide sulfurique, ont donné 0.0768 gr. de K_2SO_4, soit K = 13.00 %. La théorie exige 12.87 %.

L'acide lui même présente les propriétés suivantes. Il est hygroscopique et très facilement soluble dans l'eau et

---

[1]) Il est difficile d'éliminer l'eau complètement, de sorte que même à plus de 200° on ne parvient pas à avoir un poids bien constant. Le résidu est hygroscopique.

dans l'alcool. Il est très peu soluble dans l'éther, et insoluble dans le benzène, l'éther de pétrole et le chloroforme. Desséché à l'exsiccateur, il fond à 105°. Chauffés à 100° à l'étuve, 0.9966 gr. perdent 0.1272 gr. d'eau ou 12.76 %; la théorie pour $C_7H_5O_7NS$ exige 12.71 %.

Une analyse de l'acide desséché à l'exsiccateur a donné le résultat suivant: 0 2734 gr. ont donné 0.300 gr. CO_2 et 0.0806 gr. H_2O, soit C = 29.92 % et H = 3.27 %.

0.4074 gr. ont donné 17.5 c.c. d'azote à 16° et 774 m.m., soit 5.10 % d'azote.

0.4396 gr., chauffés avec un mélange de carbonate de sodium et de salpêtre, ont donné 0.3615 gr. $BaSO_4$, soit S = 11.29 %.

La théorie exige: C = 29.68 %.
H = 3.18 %.
N = 4.94 %.
S = 11.30 %.

L'acide anhydre est très hygroscopique; aussi a-t-il fallu déterminer le point de fusion dans un tube en U chauffé à 100°, dans lequel la substance a été desséchée en ayant soin de faire passer un courant d'air sec. Le point de fusion est 153°.

Pour établir la formule de constitution, la méthode suivante a donné le meilleur résultat: 2 gr. d'acide desséché ont été chauffés doucement avec 5 gr. de pentachlorure de phosphore, en ayant soin que la température ne dépasse pas 180°, et de ne pas chauffer plus d'une heure. Le produit de la réaction a été décomposé par ébullition avec de l'eau, et séparé par filtration d'une petite quantité de résine. La solution aqueuse a été extraite au moyen d'éther, et ce dernier a été évaporé, ce qui a provoqué la formation d'une masse cristallisée humide, colorée en brun. L'humidité et le colorant ont pu être éliminés en grande partie par compression dans du papier à filtrer. Après cristallisation dans l'eau et décoloration par le charbon, j'ai obtenu des aiguilles blanches, contenant du chlore et de l'azote, exemptes

de soufre, et présentant le point de fusion de l'acide 2. chloro. 5. nitrobenzoïque, c'est à dire 165°.

La majeure partie du produit formé par nitration est donc l'acide 2. sulfo. 5. nitrobenzoïque. Je n'ai pu obtenir à l'état pur le second produit.

Nitration de l'acide métasulfobenzoïque.

En raison de la grande hygroscopicité de l'acide anhydre, j'ai employé 6 parties d'acide nitrique réel pour une partie d'acide.

Le produit de la réaction, après élimination de l'acide nitrique, a été cristallisé par l'eau; on obtient ainsi une masse cristalline facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais pas ou très peu soluble dans les autres dissolvants. C'est certainement un mélange, ainsi qu'on peut le constater comme suit.

J'ai fractionné en 3 portions par cristallisation le sel de baryum formé par neutralisation de l'acide au moyen d'eau de baryte. J'ai ensuite mis l'acide en liberté aux dépens de ces trois portions ainsi que de l'eau-mère, au moyen de l'acide sulfurique. Les acides ainsi obtenus sont cristallisés de l'eau et desséchés jusqu'à poids constant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Trois sur quatre des fractions montrèrent un point de fusion de 159°.5, mais l'acide provenant de l'eau-mère avait un point de fusion plus bas, et contenait par conséquent des impuretés; je n'ai pas réussi à l'obtenir à l'état pur. Le produit principal obtenu dans la nitration, cristallisé de l'eau et desséché entre des feuilles de papier à filtrer, fond à 96°. Le produit desséché dans le vide sur de l'acide sulfurique perd seulement une molécule d'eau, ainsi qu'il résulte des chiffres suivants.

0.9456 gr. de substance ont perdu 0.0652 gr. ou 6.89 %; la théorie donne pour $C_7H_5SNO_7 + 7\,H_2O$ 6.79 %. L'acide

chauffé à 130° maintient son poids constant. L'acide anhydre fond à 159°.5.

L'analyse de l'acide anhydre a donné les résultats suivants: 0.2500 gr. ont donné 0.3110 gr. CO_2 et 0.0493 gr. H_2O, soit C = 33.92 % et H = 2.19 %. La théorie exige pour $C_7H_5SNO_7$: C = 34 % et H 2.02 %.

0.3438 gr. fondus avec du carbonate de soduim et du salpêtre ont donné 0.3226 gr. $BaSO_4$, soit S = 12.88 %. La théorie demande 12.95 %.

0.3738 gr. ont donné 18 c.c. d'azote à 765 m.m. et 18°.5, soit N = 5.56 %; théorie: 5.66 %.

J'ai préparé aussi un sel de baryum que j'ai analysé. Ce sel est blanc, assez soluble dans l'eau, et cristallise en aiguilles feutrées; il contient 6 molécules d'eau que l'on n'élimine que difficilement, ce qui fait qu'il faut chauffer jusqu'à 200° pour obtenir un poids constant.

0.6992 gr. ont perdu 0.1518 gr., soit 22.14 %; la théorie demande pour $C_6H_3NO_2 \begin{matrix} CO_2 \\ SO_3 \end{matrix} > Ba + 6\,H_2O$: 22.04 %.

0.7692 gr. de sel hydraté ont donné 0.3690 gr. $BaSO_4$, soit 28.20 % Ba; la théorie demande 27.96 %. L'acide anhydre est extrêmement hygroscopique.

Afin de déterminer la position occupée par le groupe nitro dans l'acide, j'ai chauffé avec du pentachlorure de phosphore, ainsi que je l'ai décrit. Le produit de la réaction a dû être traité par la potasse caustique, de manière à obtenir une solution de laquelle l'acide a été isolé au moyen d'acide sulfurique. L'acide s'est séparé, coloré; je l'ai distillé dans un courant de vapeur d'eau, et j'ai alcalinisé le distillat acide avec de l'eau de chaux, je l'ai évaporé et puis acidifié avec de l'acide chlorhydrique. L'acide qui se sépare a été cristallisé de l'eau; il est exempt d'azote et de soufre, contient du chlore et fond à 165°. Le point de fusion de l'acide 2. 3. dichlorobenzoïque est selon Seelig [1]) 166°.

---

[1]) Ann. CCXXXVII (1887), 162.

On peut donc conclure de là que le produit principal de la nitration est un acide dont le nitro-groupe est placé entre le carboxyle et le groupement sulfonique. C'est probablement le même acide que LIMPRICHT et USLAR [1]) ont obtenu en nitrant avec le mélange d'acide sulfurique et nitrique; ils en ont préparé un sel de baryum, qui a cristallisé tant avec 6 qu'avec 3 molécules d'eau.

Nitration de l'acide parasulfobenzoïque.

L'acide qui a été employé à cette nitration a été celui que l'on obtient en desséchant dans le vide sur de l'acide sulfurique, ainsi que celui que l'on dessèche à 130° à l'étuve.

On chasse l'excès d'acide nitrique et il reste alors une masse cristalline, que j'ai desséchée par compression dans du papier à filtrer, et qui fond à 125°—126°. L'acide est hygroscopique, facilement soluble aussi bien dans l'eau que dans l'alcool, mais il est insoluble ou peu soluble dans les autres dissolvants. Placé dans le vide sur de l'acide sulfurique, il perd une partie de son eau de cristallisation.

J'ai dosé l'eau dans l'acide, ce qui a donné les résultats suivants: 0.9378 gr. ont perdu à 130° jusqu'à poids constant 0.1196 gr., soit 12.75 %. La théorie demande pour $C_7H_5SNO_7 + 2\,H_2O$: 12.72 %.

L'acide anhydre fond à 159°.

Une analyse de l'acide hydraté a donné le résultat suivant: 0.2070 gr. ont donné 0.2242 gr. CO_2 et 0.0602 gr. H_2O, soit C = 29.54 % et H 3.23 %.

Un dosage d'azote a donné aux dépens de 0.3422 gr. de substance 14.8 c.c.m. d'azote à 17° et 750 m.m., soit 4.95 %.

Un dosage de soufre aux dépens de 0.4312 gr. de substance, exécuté par fusion au moyen de carbonate de sodium

---

[1]) Ann. CVI (1858), 27.

et de salpêtre a donné 0 3500 gr. $BaSO_4$, soit S = 11.13 %. La théorie demande pour $C_7H_5SNO_7 + 2\ H_2O$:

C = 29.69 %,
H = 3.18 %,
N = 4.94 %,
S = 11.30 %.

Si la dissolution de l'acide est neutralisée par de l'eau de baryte, et puis évaporée lentement dans le vide, il se produit de belles aiguilles jaunâtres, groupées en masses concentriques. Ce sel neutre de baryum n'est que passablement soluble dans l'eau.

Un dosage de l'eau, exécuté à 100° jusqu'à poids constant, a donné le résultat suivant: 0.9496 gr. ont perdu 0.1186 gr., soit 12.48 %. Pour un sel $C_7H_3SNO_7Ba + 3\ H_2O$ cette valeur est 12.38 %.

Si l'on chauffe encore plus fort jusqu'à vers 200°, il se dégage encore 0.0330 gr. d'humidité, soit 3.49 %, soit en tout 0.1516 gr. ou 15.97 %.

La théorie prévoit 15.85 % pour le composé $C_7H_3SNO_7Ba + 4\ H_2O$.

Hart [1]) a trouvé pour un sel de baryum préparé par lui aux dépens de l'acide parasulfobenzoïque nitré, obtenu par l'action d'acide sulfurique fumant et d'acide nitrique fumant, que 3 molécules d'eau s'éliminent déjà dans l'exsiccateur sur de l'acide sulfurique, tandis que le sel contient en tout 4 molécules d'eau.

Un dosage de baryum a donné pour 0.2390 gr. du sel anhydre, traités par de l'acide sulfurique jusqu'à complète évaporation, 0.1440 gr. $BaSO_4$, soit Ba = 35.43 %; 0.4022 gr. ont donné 0.2446 gr. $BaSO_4$, soit Ba = 35.73 %. La théorie demande Ba = 35.73 %.

Un dosage d'azote effectué sur le sel de baryum desséché a donné pour 0.5876 gr.: 18.4 c.c. d'azote à 19° et 754 m.m., soit 3.57 %. La théorie demande 3.66 %.

[1]) Amer. Chem. Journ. I (1879), 393.

Il était probable que l'acide, obtenu par nitration au moyen d'acide nitrique, était identique à celui que l'on obtient en traitant par l'acide sulfurique fumant et l'acide nitrique fumant [1]; j'en ai eu la confirmation en observant que le point de fusion du mélange des deux acides était identique à celui de chacun des deux acides, notammment 125°—126°.

La détermination de la position du groupement nitro s'est faite de la même manière que précédemment en donnant les mêmes résultats. J'ai aussi obtenu l'acide 3. 4. dichlorobenzoïque avec un point de fusion de 201°, et l'acide 3. nitro. 4. chlorobenzoïque fondant à 179°.

Il est encore incertain si, au cours de la nitration il se forme encore un second acide.

Remarques au sujet des résultats obtenus.

Je commence par dire quelques mots au sujet de la méthode que j'ai suivie, pour déterminer la teneur en carbone et en hydrogène des acides sulfobenzoïques, et de leurs dérivés nitrés.

On trouve en général dans les traités (notamment dans „Die Praxis des organischen Chemikers" de L. Gattermann et aussi dans le „Lehrbuch der organischen Chemie" de V. Meyer et Jacobson), que lorsqu'on doit doser le carbone et l'hydrogène dans des combinaisons contenant du soufre, on ne peut employer de l'oxyde de cuivre. Déjà en 1896 j'ai pu constater, en même temps que le Prof. Franchimont [2]), que la benzènesulfopipéridide peut très bien être analysée au moyen d'oxyde de cuivre, en prenant soin de placer,

[1]) Voir pag. 61.
[2]) Rec. des trav. Chim. XV (1896), 72.

entre la couche d'oxyde granuleux et la spirale de cuivre réduit, une spirale de cuivre oxydé que l'on ne chauffe que très modérément.

J'ai dans mes recherches appliqué le même procédé. J'ai d'abord carbonisé la substance dans un courant d'air aussi lent que possible, puis j'ai accéléré la vitesse du courant, et enfin achevé la combustion dans un courant d'oxygène. Pour les composés non azotés, il était évidemment inutile d'employer une spirale de cuivre.

Il va sans dire que l'on doit faire la combustion beaucoup plus lentement, puisque la zone d'oxyde de cuivre chauffée au rouge est d'environ 12 c.m. plus courte, par suite de l'emploi de la spirale de cuivre oxydé.

Au sujet de la nitration des acides, je dois faire observer que pour autant que l'étude en a été faite, l'action de l'acide nitrique est ici analogue à celle des acides sulfurique et nitrique. Pour les acides benzoïques chlorés, il en est de même, ainsi que Montagne l'a démontré.

L'introduction d'un second groupement nitré semble, du moins dans les circonstances données, ne pas réussir; même en chauffant sur la flamme libre, avec de l'acide sulfurique fumant et de l'acide nitrique fumant, il ne se produit qu'un dérivé mononitré.

Ainsi qu'il résulte des expériences que j'ai décrites, le groupement nitro prend dans la nitration de l'acide o. sulfobenzoïque essentiellement la position 5 par rapport au carboxyle, et il ne se forme que de petites quantités d'un second acide. Pour l'acide m. sulfobenzoïque, j'ai obtenu dans la nitration un produit principal dans lequel le groupe nitro se trouve dans l'ortho-position, tant par rapport au carboxyle qu'au groupement sulfonique.

Dans l'acide parasulfobenzoïque nitré, le groupement nitro se place en méta par rapport au carboxyle (position 3) et en ortho par rapport au groupement sulfonique. Si l'on compare la nitration des acides benzoïques chlorés avec celle des acides sulfonés, on constate que le groupement sulfo-

nique exerce tantôt la même influence, tantôt une autre que le chlore.

Ainsi que MONTAGNE l'a constaté, l'acide benzoïque chloré en ortho a donné par nitration surtout de l'acide 2. chloro-5. nitrobenzoïque, en même temps qu'un second produit qui n'a pas été défini plus complètement. Pour l'acide m. chlorobenzoïque, il se produit de l'acide 3. chloro- 2. nitrobenzoïque comme produit accessoire et comme produit principal, l'acide 3. chloro- 6. nitrobenzoïque dont je n'ai pu trouver ici l'analogue.

Dans la nitration des acides parasubstitués, la nitration se produit d'une manière analogue, puisque pour l'acide parachlorobenzoïque le groupe nitro se place aussi à la position 3.

Le résultat de la nitration de l'acide m. sulfobenzoïque me paraît assez singulier; en effet quand on nitre l'acide benzènesulfonique il se produit surtout de l'acide métanitrobenzènesulfonique, et dans la nitration de l'acide benzoïque on obtient comme produit principal de l'acide métanitrobenzoïque; il fallait donc s'attendre dans la nitration de l'acide m. sulfobenzoïque à la production de l'acide 1. 3. 5. nitrosulfobenzoïque symétrique. Si on connaissait le rapport dans lequel les produits accessoires de la nitration de l'acide benzènesulfonique se forment, on pourrait rechercher si la règle formulée par HOLLEMAN [1]) est applicable ici.

Quand nous passons en revue les points de fusion des acides monosulfoniques anhydres, on remarque que, pour les isomères chlorés et nitrés, ces points sont plus élevés que pour l'acide benzoïque lui-même, qui fond à 121°. En effet les acides ortho-, méta- et parasulfoniques anhydres fondent respectivement à 141°, 141° et 259—260°.

Comme pour les acides monochlorobenzoïques qui fondent respectivement à 140°, 156° et 236°.5, et pour les acides mononitrés qui ont un point de fusion de 148°, 141° et

[1]) Rec. XX (1901), 231.

240°, les points de fusion des acides sulfonés dans les positions ortho et méta sont assez rapprochés l'un de l'autre; ils ont même des valeurs égales, tandis que pour l'acide benzoïque substitué dans la para-position, ce point de fusion est relativement élevé. On retrouve un rapport analogue pour les points de fusion des acides benzoïques monobromés et monojodés.

Pour ce qui concerne les acides sulfoniques nitrés, il y a dans une certaine mesure une analogie avec les acides chlorobenzoïques nitrés. Là aussi l'acide 2. chloro- 5. nitrobenzoïque (165°) fond à une température plus basse que l'acide 4. chloro- 3. nitrobenzoïque (181°.5). Pour l'acide 2. sulfo- 5. nitrobenzoïque j'ai trouvé 153°, pour l'acide 4. sulfo- 3. nitrobenzoïque 159°.

Pour terminer, je résume en un tableau les points de fusion que j'ai observés:

		Acide.	
		Hydrate.	Anhyd
Acide sulfobenzoïque	$1—CO_2H—2—SO_3H + 3\,H_2O$.	70°	141°
	$1—CO_2H—3—SO_3H + 2\,H_2O$.	98°	141°
	$1—CO_2H—4—SO_3H + 3\,H_2O$.	94°	259—26
Acide nitrosulfobenzoïque	$1—CO_2H—2—NO_2—3—SO_3H + H_2O$.	96°	158°
	$1—CO_2H—3—NO_2—4—SO_3H + 2H_2O$.	125—126°	159°
	$1—CO_2H—4—NO_2—2—SO_3H + 2H_2O$.	76°	147°
	$1—CO_2H—5—NO_2—2—SO_3H + 2H_2O$.	105°	153°

Leide, Novembre 1905.

Les amides des acides α et β aminopropionique,

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT et H. FRIEDMANN.

Il y a quelque temps qu'on me demanda mon opinion sur une substance trouvée quelquefois par M. BAUMSTARK [1]) tant dans des urines humaines que dans celles des chiens. Il la décrit se présentant comme des prismes blancs, longs de quelques millimètres, ressemblant non seulement par la forme, mais aussi par l'éclat à l'acide hippurique. Elle se dissout assez facilement dans l'eau bouillante, difficilement dans l'eau froide et l'esprit de vin, et est insoluble dans l'alcool absolu et l'éther. Chauffée jusqu' à 250° elle ne subit aucun changement. C'est une substance neutre, donnant avec les acides des combinaisons hygroscopiques et difficilement cristallisables. Le nitrate de mercure la précipite. L'analyse élémentaire conduisit à la formule $C_3H_8ON_2$. Avec l'acide azoteux M. BAUMSTARK obtint un acide liquide dont il prépara un sel zincique, contenant 23.1 % de zinc et 12.6 % d'eau, comme le sel zincique de l'acide sarcolactique. Ce sel de zinc était excessivement soluble dans l'eau et l'esprit de vin, et néanmoins il conclut que c'était effectivement le sel zincique de l'acide sarcolactique. Il démontra que sous l'action des alcalis l'un des atomes de l'azote est facilement éliminé sous forme d'ammoniaque, l'autre sous forme d'éthylamine, en donnant en même temps de l'acide

---

[1]) Annal. de LIEBIG T. 173. p. 342.

carbonique. Il parvint à la conclusion que sa substance était l'amide de l'acide α-aminopropionique ou, comme il le dit, la diamide de l'acide lactique.

M. Beilstein dans son Handbuch [1]) indique sous le nom d'α-aminopropionamide la substance retirée des urines par M. Baumstark; toutefois il a ajouté un point d'interrogation à cette dénomination, et pour cause. M. Baumstark voulant contrôler la conclusion qu'il croyait pouvoir déduire de son examen analytique, par la synthèse de ce corps, est arrivé à la conclusion opposée et déclare fausse la première.

Cependant, d'une part il me semble que par les méthodes synthétiques dont il s'est servi il ne pouvait obtenir que des mélanges; il n'a pas séparés ceux-ci, mais les a considérés comme des corps purs dont les propriétés ne coïncidaient pas avec celles de la substance retirée de l'urine. D'autre part il me paraissait que certaines propriétés, telles que le point de fusion, la solubilité, la neutralité etc. de la substance retirée de l'urine, ne pouvaient être celles d'une amide de l'acide aminopropionique.

Donc, comme les amides des acides α et β aminopropionique n'étaient pas connues, j'ai fait préparer ces deux corps d'une façon qui pût mener à l'obtention de corps purs, afin de faire cesser cette incertitude.

La voie la plus sûre nous semblait la préparation préalable des éthers méthyliques des deux acides, pour les traiter ensuite par l'ammoniaque.

L'acide α-aminopropionique (alanine du commerce) fut donc transformé, de la manière usitée, en chlorhydrate de l'éther méthylique, fondant à 158° [2]). Ce chlorhydrate fut traité ensuite avec de l'oxyde d'argent sous l'éther sec selon Curtius et Goebel [3]). Mieux vaut cependant, comme

---

[1]) 3e Ed. T. **1**, p. 1245.

[2]) Curtius et Lang (J.f. prakt. Chem. 2e Sér. T. **44**, p. 560) indiquent 157°.

[3]) J.f. prakt. Chem. 2e Sér. T. **37**, p. 165.

nous l'avons fait plus tard, agir comme E. Fischer [1]) l'a fait pour obtenir l'éther éthylique, c'est à dire ajouter de l'éther ordinaire à une solution aqueuse bien refroidie du chlorhydrate et y verser une très forte lessive de soude caustique. La solution éthérée est séchée d'abord avec du carbonate de potassium, puis avec du sulfate de sodium fondu. Après avoir chassé l'éther, le résidu est distillé sous une pression réduite à 20 m.m., et passe alors entre 40° et 45°, sous 15 m.m. entre 38° et 41°. Le rendement est de 20 à 27 gr. sur 50 gr. du chlorhydrate. Un dosage d'azote fournit le résultat suivant:

0.2087 gr. donnèrent 23.8. c.c. d'azote à 16° et 767 m.m.
Donc trouvé: 13.40 % d'azote.
Calculé pour $C_4H_9O_2N$: 13.59 %.

L'αaminopropionate méthylique est un liquide incolore d'un poids spéc. de 1,0309 à 13°.5 envers l'eau de 4°. Son odeur est celle des amines. Il se dissout dans l'eau, et donne une solution alcaline. Il se décompose après quelque temps en séparant des cristaux; après quelques mois de séjour dans un exsiccateur il est changé en une masse solide, l'alanine-anhydride. Lorsqu'on le chauffe en tube clos à 180° durant 24 heures on obtient un liquide et un corps bien cristallisé incolore qui, lavé avec de l'alcool absolu froid, fond entre 274° et 275°. Recristallisé par l'eau et par l'alcool, le point de fusion ne changeait pas. C'est, comme l'on pouvait s'y attendre, l'anhydride connu de l'alanine.

Pour transformer cet éther en amide, on l'a dissout, p. e. 15 gr., dans 80 c.c. d'alcool méthylique saturé à 0° avec de l'ammoniaque, et on l'a abandonné, deux à trois jours, dans un flacon bien bouché. Par évaporation dans le vide de 35 m.m., afin de chasser l'alcool et l'ammoniaque en excès, on obtint un résidu huileux qui fut dissous de

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. T. 34, p. 436 et 442.

nouveau dans l'alcool méthylique et précipité par l'éther. En répétant cette opération le résidu cristallisa, et gardait le point de fusion de 62°. Ce qu'on perd de cette façon peut être regagné des solutions.

L'analyse démontra que c'était le corps désiré.

0.1618 gr. donnèrent 0.2420 gr. CO_2 et 0.1306 gr. H_2O.
0.1826 gr. „ 49.6 c.c. d'azote à 18° et 773 m.m.
Donc trouvé: C 40.79, H 8.96, N 31.93.
Calculé pour $C_3H_8ON_2$: C 40.92, H 9.09, N 31.81.

Une détermination du poids moléculaire par voie cryoscopique dans l'eau fournit le résultat suivant.

0.2116 gr. de substance dans 16.6038 gr. H_2O produisirent un abaissement du pt. de congélation de 0°.275, 0. 3348 gr. de 0°.433.

Donc trouvé 85 et 86. Calculé 88 pour le poids moléculaire.

L'α aminopropionamide est très soluble dans l'eau, hygroscopique même, très soluble dans l'alcool méthylique et éthylique, peu dans l'éther et le benzène. Les solutions ont une réaction très alcaline. L'amide n'a qu'une odeur à peine perceptible, ou elle est tout à fait inodore. Elle attire l'acide carbonique de l'air. Chauffée dans un tube jusqu'à 150° elle fond à 62°, mais on n'aperçoit aucun changement; ce n'est qu'à partir de 175° qu'un lent dégagement de gaz se manifeste; il a été reconnu pour de l'ammoniaque. En laissant refroidir lorsque ce dégagement cesse, on obtient un corps cristallisé jaunâtre qui, lavé à l'alcool absolu dans lequel il est insoluble, et recristallisé par l'eau, fond à 275° et présente tous les caractères de l'alanineanhydride.

Pour mieux caractériser l'amide nous en avons préparé les combinaisons suivantes.

Le chlorhydrate qui est très soluble dans l'eau, peu dans l'alcool absolu et qui fond à 170°. Il contient une molécule d'acide chlorhydrique et n'est pas hygroscopique.

Dosage du chlore. 0.3976 gr. donnèrent 0.4586 gr. d'AgCl.
Donc trouvé: 28.53 % de Cl.
Calculé pour $C_3H_9ClON_2$: 28.51 %.

Le chloroplatinate très soluble dans l'eau, peu dans l'alcool absolu, cristallise en grands cristaux rouges, par l'évaporation spontanée d'une solution dans l'alcool faible. Son point de décomposition fut trouvé entre 208° et 209°.

Dosage du platine. 0.3070 gr. de substance donnèrent 0.1016 gr. Pt.
Donc trouvé: 33.09 % Pt.
Calculé pour $C_6H_{16}Cl_6O_2N_4$ Pt: 33.25 %.

Le picrate fut obtenu en neutralisant la solution aqueuse avec de l'acide picrique, ce qui fournit un précipité jaune, qui fut recristallisé par l'alcool. Il se présente alors sous forme de grandes aiguilles, ou de prismes jaunes fondant à 199°.5. Il contient une molécule d'acide picrique.

Voici l'analyse. 0.1602 gr. donnèrent 0.2009 gr. CO_2 et 0.0555 gr. H_2O.
0.1512 gr. „ 28.8 c.c. N à 16° et 769 m.m.
Donc trouvé: C 34.20 %, H 3.84, N 22.5.
Calculé pour $C_9H_{11}O_8N_5$: C 34.07, H 3.47, N 22.08.

Pour obtenir la β aminopropionamide nous sommes partis de l'acide β aminopropionique, préparé par la méthode de HOOGEWERFF et VAN DORP [1]), modifiée par LENGFELD et STIEGLITZ [2]). La succinimide nécessaire fut préparée en chauffant jusqu'à 200° de l'acide succinique dans un lent courant d'ammoniaque sèche, aussi longtemps qu'il en distilla de l'eau [3]). On peut enfin distiller la succinimide, qui fond déjà à 125°.5 et est presque pure. Le rendement est de 22 gr. sur 30 gr. d'acide succinique.

L'acide βaminopropionique obtenu selon la méthode indiquée avait son point de fusion à 206°. Il fut transformé en chlorhydrate de son éther méthylique, fondant à 95°. Ce chlorhydrate fut traité tant avec de l'oxyde d'argent sous l'éther ordinaire sec qu'avec une lessive de soude et fournit après

---

[1]) Ce Rec. T. X, p. 4.

[2]) Americ. Chem. Journal T. 15, p. 508.

[3]) De cette même façon j'ai déjà fait préparer plusieurs amides, lorsque celles-ci et les acides dont elles dérivent peuvent comporter des températures assez hautes.

la distillation de l'éther un liquide incolore, distillant sous 18 m.m. entre 57° et 59°, sous 15 m.m. à 58°.

Voici l'analyse. 0.1574 gr. donnèrent 0.2666 gr. CO_2 et 0.1268 gr. H_2O.
0.2036 „ „ 23.2 c.c. d'azote à 14°.5 et 762 m.m.
Donc trouvé: C 46.19, H 8.94, N. 13.41%.
Calculé pour $C_4H_9O_2N$: C 46.60, H 8.73. N. 13.59.

C'est donc bien le β aminopropionate méthylique. Il a une odeur d'amine, se dissout dans l'eau et se décompose spontanément après quelque temps en séparant des cristaux.

Son poids spéc. à 16° est de 1.03464 envers l'eau de 4°.

Nous l'avons transformé en amide de la même manière que nous avons décrite pour le dérivé α, et nous avons obtenu cette amide d'abord sous la forme d'une huile incolore qui, refroidie dans l'air liquide, se figea et resta solide à la température ordinaire. En ajoutant alors une trace du corps solide au reste, l'amide cristallisa en rosettes de belles aiguilles fondant à 41°.

Voici l'analyse. 0.1874 gr. donnèrent 0.2782 gr. CO_2 et 0.1590 gr. H_2O.
0.1918 „ „ 52.6 c.c. d'Az. à 17° et 764 m.m.
Donc trouvé: C. 40.48, H 9.42, N 32%.
Calculé pour $C_3H_8ON_2$: C 40.92, H 9.09, N 31.8.

La β aminopropionamide est très déliquescente, très soluble dans l'eau, l'alcool méthylique et éthylique, peu dans l'éther. Elle n'a pas d'odeur et attire l'acide carbonique de l'air. Chauffée à 100° elle dégage lentement de l'ammoniaque et après quelque temps il en reste une masse visqueuse à peu près incolore, qui ne se dissout pas dans le benzène. C'est probablement un polymère de l'amide acrylique.

Pour mieux caractériser aussi la β aminopropionamide et faire ressortir les différences d'avec son isomère α, nous en avons préparé les trois dérivés suivants.

Le chlorhydrate qui est très soluble dans l'eau, mais non hygroscopique, peu soluble dans l'alcool absolu, et fond à 149°.

Dosage du chlore: 0.3522 gr. donnèrent 0.4043 gr. d'AgCl
Trouvé: Cl 25.47 %;
Calculé pour $C_3H_4ClO_2N_2$: 25.51 %.

Le chloroplatinate, aussi très soluble dans l'eau, mais peu dans l'alcool, cristallise en prismes de couleur orangé pâle. Son point de décomposition fut trouvé à 215°.

Dosage du platine: 0.3112 gr. donnèrent 0.1036 gr. Pt.
Donc trouvé: 33.29 %, Pt.;
Calculé pour $C_6H_{12}Cl_2O_4N_4$, Pt.: 33.25 %.

Le picrate se sépara d'abord à l'état huileux d'une solution alcoolique. Après solidification il se dissolvait facilement dans l'eau, très difficilement dans l'alcool absolu, même à chaud. Il fut recristallisé dans l'alcool faible et formait alors de longues et fines aiguilles jaunes très luisantes, avec le point de fusion 156°.

Il contient une molécule d'acide picrique selon l'analyse.

0.1606 gr. donnèrent 0.2012 gr. CO_2 et 0.0590 gr. H_2O.
0.1538 gr. „ 29.6 c.c. d'Az à 18° et 757 m.m.
Donc trouvé: C 34.16, H 4.08, N 22.03 %.
Calculé pour $C_9H_{11}O_8N_5$: C 34.07, H 3.47, N 22.08 %.

Comme on l'a vu, les points de fusion du dérivé β et de ses combinaisons sont plus bas que ceux du dérivé α. Il n'y a que la température de décomposition du chloroplatinate, qui soit plus haute pour le dérivé β que pour le dérivé α.

L'α et la β aminopropionamide étant connues maintenant, on voit, comme c'était à prévoir, qu'elles ne ressemblent en aucune façon au corps retiré des urines par M. Baumstark, si ce n'est par la composition centésimale.

Leyde.

Labor. de chimie org. de l'Université.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la colorimétrie et sur une méthode pour déterminer la constante de dissociation des acides,

PAR *M.* F. H. EIJDMAN FILS.

Sur la colorimétrie.

Dans les dernières années j'ai été obligé de faire un grand nombre de déterminations colorimétriques.

L'impossibilité d'exécuter des analyses colorimétriques parfaitement exactes sans prendre des précautions spéciales, conduisit KNECHT [1]) à rejeter entièrement cette méthode. La sienne — titrage des dissolutions des matières colorantes au moyen du chlorure de titane — ne pouvant servir dans tous les cas, j'ai tâché d'améliorer la méthode colorimétrique.

Principe de la méthode colorimétrique.

En partant de la supposition: „que la dilution d'une solution de matière colorante ne change ni la quantité, ni la nature de cette matière dissoute", le principe de la méthode colorimétrique est ordinairement indiqué par la thèse suivante:

„Quand on a deux dissolutions de la même matière colorante et qu'on les observe dans la

---

[1]) Journal of the Society of Dyers and Colorists, 1904, p. 242.

lumière transmise, leurs concentrations seront inversement proportionelles aux hauteurs des couches également colorées.

Cette formule se trouve entre autres chez OSTWALD [1]) et chez HEERMANN [2]).

Or, la première supposition ne peut être acceptée en général comme exacte; au contraire, les circonstances, dans lesquelles elle serait exacte, ne se présentent que rarement dans la pratique de la colorimétrie.

Je nommerai dans ce mémoire solutions de matières colorantes directement mesurables celles, pour lesquelles cette supposition peut être faite, et qui, par conséquent, peuvent être dosées sans précautions par voie colorimétrique. Quand les solutions qu'on tâche de doser sont des non-électrolytes, la nature ni la quantité de la matière dissoute ne changeront par la dilution. De telles matières colorantes sont donc directement mesurables.

Avec les matières colorantes acides, basiques et sous forme de sels c'est tout différent. Celles-ci ne peuvent être dosées que par exception directement par voie colorimétrique. Parfois la dissociation électrolytique, en d'autres cas l'hydrolyse, en est la cause.

Quand pour une solution d'un acide colorant, les anions et l'acide non-dissocié sont différemment coloriés, le liquide acquerra une nuance mixte, composée de la couleur des anions et de celle de l'acide non-dissocié. A mesure que la solution sera plus diluée, sa couleur se rapprochera de celle des anions. Ce phénomène se produit par exemple très nettement ches les acides des matières colorantes suivantes, qui se prêtent assez bien à la démonstration: le Méthylorangé, le Jaune de métanile et la Benzopurpurine 4 B.

On démontrera dans la seconde partie de cette étude qu'en effet le changement de couleur que montrent les

---

[1]) Handbuch fuer Physik-Chemische Messungen, p. 179.

[2]) Coloristische und Textilchemische Untersuchungen, p. 68.

dissolutions de ces acides en les diluant, doit être attribué à la cause nommée; pour cette démonstration on fera usage du fait, que de telles solutions diluées d'acides colorants sont ramenées à leur nuance primitive par l'addition d'acides dilués[1]).

Cette explication élimine la théorie de Küster [2]), et de même celle de Glaser [3]) sur le méthylorangé comme indicateur, et prouve en effet que l'acide du méthylorangé est comme indicateur un acide assez fort.

Ce phénomène se présente aussi chez les sels des acides des matières colorantes, par conséquent dans la colorimétrie de ces matières et des matières colorantes substantives qu'on emploie dans la teinture du coton.

Un tel cas est rapporté par C. H. Sluiter [4]), qui le rencontra en dosant colorimétriquement des dissolutions de l'iso-nitrosoacétophénone-sodium. Il trouva que les solutions devenaient plus jaunes, plus il les diluait, ce qu'il attribue avec raison à la dissociation devenue plus forte dans la plus grande dilution. Dans son cas l'ionisation dans les solutions $\frac{n}{16}$ était poussée jusqu'au point, où la dilution ultérieure ne causait plus de changement visible dans la couleur. Mais veut-on doser colorimétriquement des solutions de bleu diamine pur, de benzo-azurine ou de couleurs analogues, le phénomène, dans des dissolutions de 0.1 et 0.05 grammes par litre $\left(\pm \frac{n}{3000} \text{ et } \pm \frac{n}{6000}\right)$, est encore tellement gênant, que le mesurage direct est impossible.

En principe des phénomènes analogues sont possibles avec les matières colorantes basiques et leurs sels. Je ne les ai pas encore rencontrés et ne les ai pas cherchés.

---

[1]) Voir aussi Noyes et Blanchard. Journ. Am. Chem. Soc. **22**, p. 726 et Centr Blatt 1901 I, p. 11, n°. 15.

[2]) Küster. Zeitschr. Anorg. Chem. **8**, p. 127.

[3]) Glaser. Die Indicatoren.

[4]) Sluiter. Het mechanisme van eenige org. reacties. Acad. proefschrift, 1905.

Dans la colorimétrie des sels de matières colorantes acides très faibles, c'est l'hydrolyse qui se manifeste d'une manière fâcheuse, si la nuance des anions et celle des acides des matières colorantes sont différentes. A mesure que leurs solutions sont plus diluées, elles montrent des colorations qui se rapprochent de celle de l'acide de la matière colorante. Un exemple des plus frappants, qui se prête très bien à la démonstration, c'est le carminate de sodium. L'alizarate de sodium s'y prête aussi, seulement ses dissolutions se troublent assez vite en les diluant, à cause de l'insolubilité de l'alizarine.

Il suit de ces exemples que le théorème, sur lequel se base la colorimétrie, doit être formulé ainsi:

Les dissolutions d'une même matière colorante montrent à l'examen colorimétrique, dans des couches de la même épaisseur, la même intensité de couleur, quand elles possèdent des concentrations égales.

G. et H. Krüss ont déjà recommandé de comparer des couches de la même épaisseur; cependant ils avaient pour cela des raisons principalement physiques [1]).

Le colorimètre.

Cet appareil doit être construit de manière qu'on puisse y donner aux solutions, dont on veut connaître la richesse en matière colorante, environ la même concentration que possède le liquide-étalon.

Cette condition est le mieux réalisée dans l'appareil Salleron [2]), modifié par Koppeschaar [3]). On y dilue d'eau la plus concentrée des deux dissolutions jusqu'à ce qu'elle possède une intensité égale à celle de la plus diluée. La concentration qu'on veut connaître correspond à la quantité

---

[1]) G. et H. Krüss. Kolorimetrie und Quantitative Spectralanalyse. 1891, p. 4 et 34.

[2]) Zeitschr. Anal. Chem. 11, p. 302.

[3]) Zeitschr. Anal. Chem. 38, p. 8.

d'eau ajoutée. On peut employer comme liquide-étalon la solution la plus concentrée aussi bien que la plus diluée.

Le colorimètre Salleron-Koppeschaar ne se prêtant point à un travail rapide, le colorimètre, dont je me sers actuellement, et qui est représenté sur la planche ci-jointe, est peut-être préférable. Il est une modification du colorimètre de C. H. Wolff [1].

Le tube qui contient le liquide-étalon, le tube-étalon *S*, communique par un petit tuyau horizontal *E* avec le cylindre en verre *A*, dans lequel est placé le plongeur *C*. Ce plongeur se meut verticalement le long du support *B*, au moyen d'un bouton dentelé et d'une crémaillère. De cette façon on peut faire descendre ou monter le niveau du liquide-étalon. Une division sur la barre *B* permet de constater le niveau dans le tube-étalon.

Le colorimètre proprement dit est placé dans la chambre semi-obscure *D*. Il se compose du tube-étalon *S* et du tube contenant le liquide à observer, appelé le tube-jaugeur.

L'éclairage d'un tel colorimètre se fait ordinairement par un miroir, placé au-dessous des tubes, qui reflète la lumière du jour. Or cette lumière étant parfois inégale pour les deux tubes à cause des nuages, la lumière artificielle lui est préférable.

Le bec Auer se prête assez bien à ce but. Seulement on ne saurait l'employer avec un miroir poli, de petits déplacements de la source lumineuse influençant alors fortement l'égalité d'éclairage des deux tubes du colorimètre. Une plaque de verre laiteux mat vaut mieux.

Au-dessus des tubes se trouve l'appareil optique, à l'aide duquel se forme un champ de vision divisé en deux, dont une moitié est éclairée par les rayons traversant le tube-étalon, l'autre par ceux qui passent par le tube-jaugeur.

En général il est préférable de diviser le champ de

---

[1]) Dingler, 236, 71.

vision en deux moitiés de forme absolument égale, parce qu'alors on observe ces deux moitiés dans des conditions rigoureusement semblables. Cette condition n'est point accomplie par le système prismatique de LUMMER et BRODHUN, appliqué au colorimètre WOLFF par H. KRÜSS [1]).

Dans celui-ci le champ de vision est un cercle entouré d'anneau. C'est peut-être à cette disposition qu'il faut attribuer les résultats moins favorables de la Commission Photométrique de l'Association Néerlandaise de Fabricants de Gaz [2]).

Au système de prismes FRESNEL, qu'on rencontre généralement dans les colorimètres, adhère la difficulté, qu'il se sépare aisément en deux pendant le nettoyage et qu'il ne peut être que difficilement réajusté. Alors on aperçoit dans le champ de vision une ligne de démarcation très forte, qui rend l'observation exacte assez difficile. Un prisme en verre laiteux [3]) n'est point recommandable à cause de sa diaphanéité, par suite de laquelle dans le voisinage de la ligne de démarcation les deux moitiés s'éclairent mutuellement, de sorte qu'on croit avoir atteint l'égalité de coloration avant que ce soit le cas.

J'emploie un prisme en métal de télescope poli, à angles de 45°, qui est éclairé par deux petits miroirs, placés également sous des angles de 45° au-dessus des tubes. Par cet arrangement la ligne de démarcation n'est pas trop visible; le prisme résiste assez bien à l'atmosphère du laboratoire.

On se sert de l'appareil de la manière suivante.

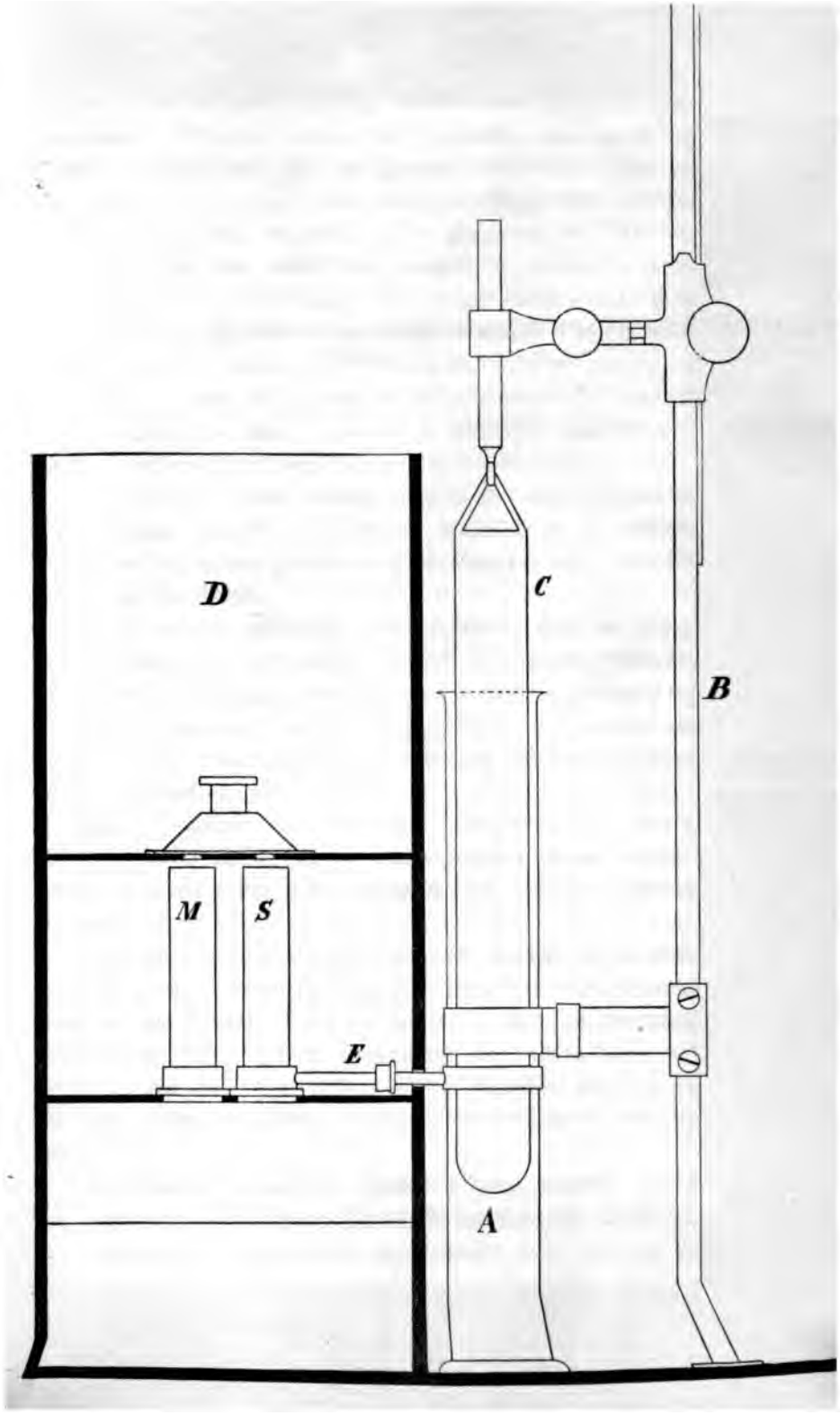
Le tube-étalon et le cylindre *A* sont remplis du liquide-étalon, et arrangés de manière que les hauteurs indiquées sur le support *B* correspondent rigoureusement avec le niveau du liquide en *S*. Le liquide-étalon doit être plus

---

[1]) Zeitschrift für Anorg Chemie 5, p. 325.

[2]) Rapport de la dite commission, 1893.

[3]) OSTWALD, p. 180.


D
C
B
M
S
E
A

dilué que le liquide dont on cherche à connaître la concentration. On verse ensuite une quantité connue de ce dernier liquide dans le tube-jaugeur *M* et l'on note la hauteur, s'il y a égalité de coloration. Dans bien des cas ce sera impossible à cause de la différence en teinte, néanmoins on peut très bien constater à quelles hauteurs du niveau du liquide-étalon celui-ci est décidemment plus foncé ou plus clair que l'autre. Puis on emplit d'eau le tube-jaugeur jusqu'à la moyenne de ces hauteurs et ensuite on prend les mesures définitives. Alors la différence en concentration entre les deux liquides est tellement insignifiante, qu'une différence en teinte n'est plus observable.

En tout cas il est recommandable de remplir d'eau le tube-jaugeur jusqu'à la hauteur trouvée, et de refaire l'observation, même quand on a pu observer sans qu'il fût nécessaire de diluer.

On ne saurait appliquer cette méthode dans la colorimétrie des acides colorants, cas qui se présente d'ailleurs rarement; on doit alors avoir recours à la dilution graduelle du liquide à examiner, jusqu'à ce que, l'égalité de coloration étant atteinte, les hauteurs des colonnes des deux liquides soient environ égales.

Pour de petites différences de concentration on pourra bien admettre alors, que les concentrations seront inversement proportionelles aux hauteurs des couches colorées également.

Le grand avantage de cette méthode consiste en ce que, pour la mesure définitive, l'on peut faire une série d'observations, en faisant varier la coloration du liquide-étalon jusqu'à ce que l'égalité avec celle de l'autre tube soit atteinte. On part tour à tour d'une coloration plus foncée et plus claire. La même méthode est employée dans la polarimétrie.

Les mesures deviennent beaucoup plus exactes, quand on place sur l'oculaire un disque en verre coloré, choisi tel, que les rayons transmis par les liquides, sont transmis de

même par le disque. Une observation par un spectroscope de poche, ou bien une consultation du livre de FORMANEK: „Der spectralanalytische Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe" facilite assez le choix.

On prépare ces disques assez simplement en teignant à froid avec des couleurs basiques de vieilles plaques photographiques, débarrassées d'argent et de bromure d'argent.

Sur une méthode colorimétrique pour déterminer la constante de dissociation des acides.

Les acides colorants, dont les anions ont une autre couleur que l'acide-même, et qui dorénavant seront appelés acides-indicateurs, peuvent servir à déterminer les constantes de dissociation, en premier lieu les leurs, et puis celles de tous les autres acides incolores, si l'on a à sa disposition un acide incolore, dont la constante est connue avec certitude.

Principe de la méthode.

Quand on dilue d'eau la dissolution aqueuse d'un acide-indicateur, sa coloration virera vers celle des anions. Emploie-t-on pour la dilution une solution isohydrique d'un acide incolore, le degré de dissociation n'en changera point et la couleur de la solution restera la même.

Après avoir dilué d'eau la solution d'un acide indicateur, l'on peut retitrer jusqu'à la couleur primitive par un acide dont la concentration des ions d'hydrogène est plus grande que celle de la solution de l'acide-indicateur. Alors on aura préparé de l'eau et de l'acide un mélange, qui est isohydrique avec la solution de l'acide-indicateur.

On peut calculer ensuite la constante de dissociation de l'acide indicateur, quand on connaîtra:

la constante de l'acide incolore,

la concentration da sa dissolution, avec laquelle on titre la quantité d'eau,

la quantité de l'acide incolore qu'on a employée, et la concentration de l'acide-indicateur.

De la même manière on peut déterminer la constante de dissociation d'un second acide incolore, en partant d'un acide d'une constante connue, d'un acide-étalon. Pour atteindre ce but on suit le chemin déjà tracé, et on prépare des dissolutions, tant de l'acide-étalon, que de l'acide inconnu, qui sont isohydriques avec la même solution de l'acide-indicateur. Les solutions des acides sont alors isohydriques entre elles, et le calcul de la constante de dissociation suit des données susdites.

Exécution.

En suivant la méthode indiquée on fait bien de se servir du colorimètre décrit ci-dessus. On introduit la solution de l'acide-indicateur dans le tube étalon aussi bien que dans le tube jaugeur, la quantité de l'acide étant indifférente. Après avoir obtenu l'égalité de coloration, opération qui doit être faite avec la plus grande exactitude, on dilue le contenu du tube-jaugeur d'une quantité d'eau exactement connue, p. e. a cc. Soit K_A la constante de dissociation d'un acide-étalon, dont on a préparé une dissolution d'une dilution v_A; on l'ajoute au contenu du tube jaugeur, jusqu'à ce qu'on ait obtenu l'égalité de coloration. En supposant qu'on ait employé b cc, la dilution pour laquelle la solution de l'acide-étalon est isohydrique avec la solution donnée de l'acide-indicateur sera:

$$\frac{a+b}{b} \times v_A = V_A.$$

Si l'on connaît la dilution de l'acide-indicateur, ou bien, a-t-on trouvé, par le même chemin, la dilution pour laquelle un acide d'une constante inconnue donne une solution isohydrique, l'on trouve, en appelant les deux dilutions V_B, la constante de dissociation inconnue K_B au moyen du calcul suivant.

En appelant dans la dissolution de l'acide-étalon la partie dissociée α, on a pour la concentration des ions H:

$$\frac{\alpha.}{V_A} = C_H;$$

donc:

$$C_H = \frac{K_A}{2}\left[-1 + \sqrt{\left(\frac{4}{K_A V_A} + 1\right)}\right].$$

Pour l'acide à constante de dissociation K_B, l'on peut calculer celle-ci de l'équation suivante:

$$C_H = \frac{K_B}{2}\left[-1 + \sqrt{\left(\frac{4}{K_B V_B} + 1\right)}\right],$$

C_H et V_B étant connus. Le calcul suivant est plus simple.

De

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = KV \text{ et } \frac{\alpha.}{V} = C$$

on trouve

$$C^2 = \frac{K.}{V} - CK.$$

Puisque les deux acides, dans leurs dilutions V_A et V_B, sont isohydriques, les C_H de l'un et de l'autre sont égaux, donc:

$$\frac{K_A}{V_A} - C_H K_A = \frac{K_B}{V_B} - C_H K_B,$$

d'où

$$K_A = K_B \cdot \frac{V_A}{V_B} \cdot \frac{1 - C_H V_B}{1 - C_H V_A}.$$

Exemples.

Pour contrôler l'exactitude de la méthode, j'ai fait trois dosages. Dans le premier, j'ai déterminé la constante de dissociation de l'acide benzoïque, en supposant connue celle de l'acide salicylique. Dans le second, j'ai déterminé la constante de l'acide anthranilique à l'aide de celle de l'acide

benzoïque, et dans le troisième celle de l'acide propionique, en me servant aussi de l'acide benzoïque comme acide-étalon.

Détermination de la constante de dissociation de l'acide benzoïque.

Données: $K_s = 0.00102$ $v_s = 150$
$v_b = 100$

Indicateur: L'acide du jaune de métanile. La coloration de la solution de l'acide indicateur ne variant pas assez en diluant, j'ai ajouté au liquide quelques gouttes d'acide chlorhydrique, ce qui rendit plus distincte la différence en nuance et ce qui favorisa l'observation. Cette addition peut être faite sans crainte, car on emploie la coloration comme indicateur des ions-H, et une même concentration de ceux-ci donne toujours la même coloration. Seulement il faut avoir soin d'employer pour toute la série de déterminations la même solution indicatrice.

Trouvé: 15 c.c. de l'indicateur avec 50 c.c. d'eau donnaient, avec 9 c.c. de la solution de l'acide salicylique, égalité de nuance, par conséquent

$$\frac{50+9}{9} \times 150 = 983.5 = V_s;$$

15 c.c. de l'indicateur avec 10 c.c. d'eau donnaient de nouveau égalité de nuance avec 22.5 c.c. d'acide benzoïque en moyenne, donc:

$$\frac{10+22.5}{22.5} \times 100 = 144 = V_b$$

donc

$$\alpha = \frac{0.00102}{2}\left[-1 + \sqrt{\left(\frac{4}{0.00102 \times 983.5} + 1\right)}\right] = 0.0006294$$

et

$$K_b = 0.00102 \cdot \frac{144}{983.5} \cdot \frac{1 - 0.0006294 \times 983.5}{1 - 0.0006294 \times 144} = \mathbf{0.000063}$$

Trouvé par voie électrolytique $K_b = \mathbf{0.00006}$ [1]).

---

[1]) Ostwald. Zeitschr. für physik. Chem. 1889.

Détermination de la constante de dissociation de l'acide anthranilique.

Données: $K_b = 0.00006$ $v_b = 200$
$v_a = 100$

Indicateur: l'acide du méthylorangé.

Trouvé: 15 c.c. de l'indicateur, dilués dans les deux cas avec 50 c.c. d'eau, avaient repris leur nuance primitive en ajoutant

de l'acide benzoïque 0.87 c.c.
„ „ anthranilique 1.56 „

D'où

$$V_b = \frac{50 + 0.87}{0.87} \times 200 = 11690$$

$$V_a = \frac{50 + 1.56}{1.56} \times 100 = 3306$$

$$C_H = \frac{0.00006}{2}\left[-1 + \sqrt{\left(\frac{4}{0.00006 \times 11690} + 1\right)}\right] = 0.00004749$$

et

$$K_a = 0.00006 \cdot \frac{3306}{11690} \cdot \frac{1 - 11690 \times 0.00004749}{1 - 3306 \times 0.00004749} = \mathbf{0.0000089.}$$

Trouvé par voie électrolytique $K_a = \mathbf{0.0000096}$ [1]).

Détermination de la constante de dissociation de l'acide propionique.

Données: $K_b = 0.00006$ $v_b = 442.5$
$v_p = 1020.$

Indicateur: l'acide du méthylorangé.

Trouvé: 15 c.c. de l'indicateur, dilués avec 25 c.c. d'eau, reprenaient leur nuance primitive en ajoutant 1.5 c.c. d'acide benzoïque:

$$V_b = \frac{25 + 1.5}{1.5} \times 442.5 = 7816;$$

15 c.c. de l'indicateur, dilués avec 10 c.c. d'eau, avaient

---

[1]) Ostwald, Zeitschr. für physik Chem. 1889.

repris leur couleur après l'addition de 6 c.c. d'acide propionique:

$$V_p = \frac{25 + 6}{6} \times 1020 = 2720$$

$$C_H = \frac{0.00006}{2}\left[-1 + \sqrt{\left(\frac{4}{0.00006 \times 7816} + 1\right)}\right] = 0.00006261$$

et

$$K_p = 0.00006 \cdot \frac{2720}{7816} \cdot \frac{1 - 0.00006261 \times 7816}{1 - 0.00006261 \times 2720} = 0.0000128.$$

Trouvé par voie électrolytique **0.0000134** [1]).

Cette méthode pourra paraître utile dans les cas où la méthode électrolytique présenterait des difficultés, quand il s'agit par exemple de la détermination de concentrations très petites d'ions H, ou bien de la concentration des dits ions en présence d'autres ions. J'ai l'intention de faire des expériences dans cette direction.

Enschedé, le 15 Mai 1905.

Laboratoire de l'école textile.

---

[1]) Ostwald, Zeitschr. für physik Chem. 1889.

Sur les chlorures des acides fumarique et maléique et sur quelques-uns de leurs dérivés,

PAR *M.M.* W. A. VAN DORP ET G. C. A. VAN DORP.

I. *Chlorure de fumaryle.*

1. Préparation. A l'occasion de quelques expériences avec le chlorure de phtalyle nous trouvâmes, que celui-ci agit sur nombre d'acides organiques avec formation des chlorures de ces acides et d'anhydride phtalique.

Ce mode de préparation de chlorures d'acides peut rendre de bons services dans quelques cas. Le chlorure de fumaryle, dont nous avions besoin pour nos expériences, a été obtenu suivant cette méthode, qui donne dans ce cas de très bons résultats [1]).

En faisant agir deux molécules de chlorure de phtalyle sur une molécule d'acide fumarique, la réaction suivante [2]) a lieu:

---

[1]) M. H. MEYER [Monatshefte fuer Chemie XXII p. 415 (1901)] conseille pour la préparation de chlorures d'acides l'emploi du chlorure de thionyle. Suivant ses expériences cette méthode donne cependant de mauvais résultats dans le cas de l'acide fumarique.

[2]) Dans l'équation donnée dans le texte nous avons employé pour le chlorure de phtalyle la formule dissymétrique, qui est en accord avec la transformation du chlorure en acide o. cyanobenzoïque par l'action de l'ammoniaque [HOOGEWERFF et VAN DORP, Ce Recueil XI p. 84 (1892)]. Il n'est pas impossible, que le chlorure soit en partie symétrique, et

$$\begin{matrix} CH-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{matrix} + 2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CCl_2 \\ CO \end{matrix}\right\rangle O = 2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle O + \begin{matrix} CH-COCl \\ \| \\ CH-COCl \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Nous avons obtenu les meilleurs résultats en opérant de la manière suivante. Un mélange de 48 gr. d'acide fumarique finement pulvérisé et de 184 gr. de chlorure de phtalyle fut chauffé avec précaution; la réaction commença, lorsqu'un thermomètre, plongé dans le liquide, indiqua 120°; l'acide organique fut dissout avec dégagement d'acide chlorhydrique. Nous fîmes monter lentement la température; à 160° environ le dégagement de gaz diminua considérablement; le liquide fut alors distillé à pression réduite jusqu'à ce que l'anhydride phtalique se montrât dans le récipient. Le distillatum fut fractionné ensuite sous pression ordinaire. La quantité de chlorure de fumaryle obtenue était environ égale à celle de l'acide fumarique employé.

Dans cette réaction il se forme aussi une petite quantité d'anhydride maléique.

2. Action du chlorure de fumaryle sur l'acide fumarique. Un mélange d'acide fumarique finement pulvérisé et de chlorure de fumaryle, dans la proportion de leurs poids moléculaires, fut chauffé dans un petit matras dans un bain d'huile, dont la température fut portée peu à peu à 190°—200°. L'acide fumarique entra en dissolution avec dégagement d'acide chlorhydrique, qui fut recueilli dans de l'eau. Le matras fut retiré du bain, lorsque l'acide fumarique s'était dissout entièrement on presque entièrement.

---

que les formules $C_6H_4<^{COCl}_{COCl}$ et $C_6H_4<^{CCl_2}_{CO}>O$ soient tautomériques. — Le chlorure de fumaryle au contraire est symétrique. L'ammoniaque aqueuse le transforme en un corps dont le point de fusion se trouve à environ 270°, et qui est évidemment la fumardiamide $\begin{matrix} CH-CO.AzH_2 \\ \| \\ CH-CO.AzH_2 \end{matrix}$ déjà obtenue suivant d'autres méthodes.

Un thermomètre, plongé dans le mélange d'acide et de chlorure, indiquait alors 170°—175°. La quantité de l'acide chlorhydrique dégagé s'éleva à environ 70% de celle qui aurait pu se former suivant l'équation

$$C_2H_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + C_2H_2\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} = 2\,HCl + 2\,C_2H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O.$$

On versa le liquide qui se trouvait dans le matras dans une capsule, où il se figea bientôt, après avoir été placé dans un exsiccateur. En traitant ce résidu avec une solution d'aniline dans du benzène, il se transforme en partie en acide fumaranilique; avec de la benzylamine il donne de l'acide fumarbenzylamique.

Notre espoir d'isoler de ce résidu (outre de l'anhydride maléique) le dérivé de l'acide fumarique formé, ne s'est pas réalisé. Nous n'avons pu trouver de dissolvant qui le dépose inaltéré; en le traitant à chaud avec du benzène, qui le dissout peu, nous n'avons non plus atteint notre but. Il contient toujours du chlore (3—4 %). Nous ne pouvons donc pas nous prononcer s'il se forme — comme la formation de l'acide fumarphénylamique et de l'acide fumarbenzylamique le feraient supposer — par l'action de l'acide fumarique sur le chlorure de cet acide, ou un anhydride fumarique

$$\begin{matrix}CH-CO\\ \|\\ CH-CO\end{matrix}\!>\!O,$$ ou un polymère de celui-ci, p. e.

$$\begin{matrix}CH-CO-O-CO-CH\\ \|\qquad\qquad\qquad\qquad\|\\ CH-CO-O-CO-CH\end{matrix},$$ ou un dérivé contenant du chlore.

Pour la préparation de l'acide fumaranilique nous avons ajouté à 1 p. du résidu d'abord un peu de benzène, et puis un mélange de 2 p. d'aniline avec du benzène. Nous avons chauffé de temps en temps le mélange, en prenant soin de pulvériser avec une baguette de verre le corps solide. Nous filtrâmes quand celui-ci était devenu floconneux. Nous avons ensuite séché la partie non dissoute et nous l'avons traitée avec de l'ammoniaque caustique diluée

pour dissoudre l'acide fumaranilique formé. Nous avons précipité celui-ci avec de l'acide chlorhydrique et nous l'avons cristallisé dans de l'eau.

0,1541 gr., séchés à 110°, ont donné 0,0695 gr. H_2O et 0,3554 gr. CO_2.
Trouvé: C 62.9; H 5.—.

Calculé pour $\begin{matrix} CH.CO.AzH.C_6H_5 \\ \| \\ CH.COOH \end{matrix}$: „ 62.8; „ 4.7.

De sa solution dans l'eau bouillante l'acide se dépose par le refroidissement à l'état cristallin; il fond à 233°—234°.5 en se décomposant. Nous trouvâmes un point de fusion accompagné de décomposition de 231°—232° pour un acide fumaranilique préparé du chlorure de fumaryle suivant Anschuetz [1]). Un mélange des deux acides fondit à 232°.5 en se décomposant. Les deux acides fumarphénylamiques sont donc identiques.

En traitant le résidu dont nous parlions tout à l'heure avec de la benzylamine au lieu d'aniline, et en cristallisant à plusieurs reprises dans de l'alcool l'acide fumarbenzylamique formé, celui-ci se dépose en tablettes incolores, qui se fondent à 230°—233° en se décomposant, donc environ à la même température que l'acide anilique.

0,2043 gr. ont donné 0,1018 gr. H_2O et 0,484 gr. CO_2.
Trouvé: C 64.6; H 5.5.

Calculé pour: $\begin{matrix} CH.CO.AzH.C_7H_7 \\ \| \\ CH.COOH \end{matrix}$: „ 64.4; „ 5.4.

Cet acide n'avait pas encore été préparé.

II. *Chlorure de maléyle.*

1. Préparation. Le chlorurs de phtalyle agit seulement à chaud sur l'acide maléique; nous avons chauffé 46 gr. de chlorure avec 12 gr. d'acide (les mêmes propor-

---

[1]) Annales de Liebig 259, p. 140 (1890).

tions ont été employées lors de l'action du chlorure sur l'acide fumarique); l'acide se dissout avec dégagement d'acide chlorhydrique. En distillant on obtient beaucoup d'anhydride maléique (p. d'éb. 202°); les fractions à point d'ébullition moins élevé, qui doivent contenir le chlorure formé, ne sont que petites. Evidemment le chlorure de phtalyle n'agit que difficilement sur l'anhydride maléique formé [1]).

Nous nous sommes servis alors pour la préparation du chlorure de maléyle du pentachlorure de phosphore, dont l'action est plus énergique. Ce chlorure avait déjà été employé pour le même but. W. H. Perkin [2]) a distillé le pentachlorure avec de l'anhydride maléique sous pression ordinaire. Au lieu du chlorure de maléyle, auquel il s'attendait, ce fut du chlorure de fumaryle qui se forma. Dans un mémoire, publié quelques années plus tard, Anschuetz et Wirtz [3]) démontrèrent, qu'on peut obtenir un chlorure, différent du chlorure de fumaryle, en fractionnant à plusieurs reprises et sous pression rarifiée le produit qu'on obtient par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'anhydride maléique (les auteurs ne disent pas de quelle manière cette action a eu lieu). Ils purent isoler un liquide qui, sous une pression de 11 m.m., avait un point d'ébullition de 70°—71° (celui du chlorure de fumaryle se trouve à 60° sous une pression de 14 m.m.), et dont la composition correspondait à la formule $C_2H_2 . C_2O_2Cl_2$. Ils considèrent ce chlorure comme le chlorure de maléyle pur. Il n'était pas stable; après avoir été conservé pendant trois mois dans un tube de verre scellé, il commença déjà à bouillir à 60° sous une pression de 14 m.m.; évidemment il s'était transformé partiellement en chlorure de fumaryle. Il n'est cependant pas impossible, que le chlorure au point d'ébullition de 70° à 11 m.m. contenait déjà du

---

[1]) Le chlorure de thionyle transforme l'acide maléique de même en anhydride. H. Meyer. Monatshefte fuer Chemie XXII p. 421 (1901).

[2]) Berichte **14**, p. 2548 (1881).

[3]) Berichte **18**, p. 1947 (1885).

chlorure de fumaryle, dont le point d'ébullition ne diffère que peu de celui du chlorure isomère. ANSCHUETZ et WIRTZ n'ont pas étudié davantage le dernier chlorure.

Tandis que nos prédécesseurs ont toujours tâché de préparer le chlorure de l'acide maléique en partant de l'anhydride de cet acide, nous avons fait agir à la température ambiante le pentachlorure de phosphore sur l'acide maléique lui-même. Dans ces conditions le chlorure attaque facilement l'acide; sous dégagement d'acide chlorhydrique il se forme de l'anhydride et du chlorure maléique. Evidemment deux réactions ont lieu ici; l'acide se transforme en partie en chlorure, en partie en anhydride. Ce dernier étant assez stable sous l'action du chlorure de phosphore à la température ambiante et à la distillation sous pression réduite, il nous semble peu probable qu'il se transformerait en chlorure dans les conditions, dans lesquelles nous avons opéré.

Dans nos expériences nous trouvâmes toujours du chlorure de fumaryle en quantité assez considérable. L'étude ultérieure de la réaction montrera, s'il se forme déjà pendant la préparation, ou bien plus tard, lors de la distillation sous pression réduite.

Nous avons travaillé de la manière suivante. Nous avons ajouté à 90 gr. de pentachlorure de phosphore, qui se trouvaient dans un tube refroidi par de l'eau, 20 gr. d'acide maléique finement pulvérisé. Sous dégagement de gaz chlorhydrique le mélange se liquéfia en majeure partie. Après l'avoir fait séjourner peu de temps, on sépara le liquide par décantation du chlorure de phosphore non dissous, et on distilla à basse pression.

ANSCHUETZ et WIRTZ ont pu isoler sous une pression de 11 m.m. un chlorure, dans lequel l'absence d'anhydride fut constatée par l'analyse [1]); nous n'avons pas réussi à séparer

---

[1]) Comme nous l'avons déjà dit, du chlorure de fumaryle peut avoir souillé leur chlorure de maléyle.

l'anhydride et les deux chlorures. Les produits de tête contenaient du phosphore; sous une pression d'environ 24 m.m. plusieurs fractions furent ensuite obtenues entre 80° et 90°, dont celles au point d'ébullition le plus bas étaient riches en chlorure de fumaryle, tandis que celles au point d'ébullition le plus élevé contenaient beaucoup d'anhydride maléique; dans les fractions intermédiaires se trouvait la plus grande partie du chlorure de maléyle formé, qui cependant n'était pas encore pur.

On peut démontrer la présence des corps nommés dans les fractions, obtenues entre 80° et 90°, en les traitant avec de l'aniline qui transforme les chlorures de maléyle et de fumaryle dans les anilides des acides correspondants, tandis que l'anhydride maléique donne de l'acide maléinphénylamique.

Après avoir séjourné l'été passé pendant sept semaines dans l'obscurité dans un tube de verre scellé, notre chlorure de maléyle s'était transformé en chlorure de fumaryle. Nos expériences confirment donc, pour ce qui concerne ce point, celles d'Anschuetz et Wirtz.

2. Maléinanilide. Nous avons préparé ce corps de la manière suivante. Le chlorure de maléyle impur (1 p.) fut dissous dans du benzène sec (5 p.); à cette solution on ajouta, par petites quantités à la fois, et en agitant, une solution d'aniline (2 p.) dans du benzène (5 p.). En refroidissant avec de l'eau une élévation considérable de la température fut évitée. Il se forma un précipité qui fut filtré et lavé avec du benzène. En évaporant le liquide-mère à la température ambiante on obtint en petite quantité un résidu fortement coloré, dans lequel on put démontrer en préparant le chlorhydrate [1]) la présence de petites quantités de maléinanilide. La partie principale de ce dernier corps se trouvait dans le précipité, séparé du benzène par filtration. Ce précipité fut traité à froid, après

---

[1]) Voir ce Recueil XIX p. 311 (1900).

avoir été séché, avec de l'ammoniaque diluée; l'acide maléinphénylamique entra en dissolution; il fut précipité du liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique. Le résidu insoluble dans l'ammoniaque se composait de maléinanilide et de fumaranilide; en le chauffant avec de l'alcool méthylique ou éthylique l'anilide nommée en premier lieu entra en dissolution et se déposa du liquide concentré par évaporation.

Pour l'analyse la maléinanilide fut recristallisée dans de l'alcool éthylique. Les cristaux obtenus avaient un point de fusion de 184°—186°; quand la masse fondue fut maintenue pendant quelque temps à cette température ou à une température un peu plus élevée, elle se figea (transposition en fumaranilide).

0,1862 gr. ont donné 0,0919 gr. H_2O et 0,4908 gr. CO_2.

Trouvé: C 71.9; H 5.5.

Calculé pour $\begin{matrix} CH.CO.AzH.C_6H_5 \\ \| \\ CH.CO.AzH.C_6H_5 \end{matrix}$: „ 72.2; „ 5.3.

La maléinanilide a été préparée il y a quelques années par W. A. van Dorp et P. M. van Haarst [1]). Ils l'ont obtenue par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide maléinphénylamique $\begin{matrix} CH.CO.AzH.C_6H_5 \\ \| \\ CH.COOH \end{matrix}$; comme produit de la réaction, dont l'interprétation rencontre des difficultés, ils obtinrent un corps $C_{16}H_{14}O_2Az_2 + PO\begin{matrix}Cl_2\\OH\end{matrix}$ qui, traité par l'eau, laisse un résidu de maléinanilide.

A la description de la maléinanilide, donnée par van Dorp et van Haarst, nous n'avons qu'à ajouter, que sa solution dans l'alcool méthylique ou éthylique donne, par cristallisation lente, de grands cristaux.

Amsterdam, Septembre 1905.

---

[1]) Ce Recueil XIX p. 311 (1900).

Synthèse de quelques amines secondaires mixtes, selon la méthode de Hinsberg [1]),

PAR *M.* A. MULDER.

Comme on le sait, la belle méthode pour la préparation des amines secondaires mixtes, donnée par O. HINSBERG [2]), consiste dans les réactions suivantes.

$$C_6H_5SO_2Cl + HAzHR = C_6H_5SO_2AzHR + HCl.$$
$$C_6H_5SO_2AzKR + R'Hal. = C_6H_5SO_2AzRR' + KHal.$$
$$C_6H_5SO_2AzRR' + HCl + H_2O = C_6H_5SO_3H + HAzRR'.HCl.$$

Je l'ai employée pour la synthèse de l'éthyl. n. propylamine, de l'éthylisopropylamine et de la méthyl. n. propylamine. Ces amines étaient déjà connues, mais avaient été préparées selon d'autres méthodes, respectivement par I. BEWAD [3]), A. SCHUFTAN [4]) et R. STOERMER et VICTOR FREIHERR VON LEPEL [5]). Pour les deux premières j'ai réussi en partant de l'éthylamide, et pour la troisième, en me servant de la méthylamide de l'acide phénylsulfonique, que je traitai par les iodures de propyle et d'isopropyle.

La préparation des deux amines avec le radical propyle normal n'offrit point de particularités.

---

[1]) Pour les détails voir ma thèse. Utrecht. Janvier 1905.

[2]) Ann. **265**, 178.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **63**, 211.

[4]) Ber. **27**, 1010.

[5]) Ber. **29**, 2112.

Le rendement en sulfophénylméthylpropylamide fut très bon et celui de la sulfophényléthylpropylamide pas tout à fait satisfaisant.

Comme je fis réagir l'iodure de propyle sur la solution du sel de potassium de l'éthylamide, obtenue en dissolvant l'amide dans une lessive concentrée de potasse caustique et qu'au contraire, pour le sel de la méthylamide, j'eus soin d'évaporer la solution au bain-marie pour obtenir à froid une masse solide, il semble avantageux de n'employer les sels de potassium des amides qu'après avoir concentré leurs solutions.

Au contraire la synthèse de l'éthylisopropylamine, plusieurs fois répétée, ne m'a pas donné du tout de résultats satisfaisants; ceux-ci prouvent que la méthode de Hinsberg est peu propre à la synthèse d'amines, contenant un alkyle avec un atome de C secondaire.

L'iodure d'isopropyle ne donna avec le sel de potassium de la sulfophényléthylamide, même quand la solution aqueuse avait été évaporée au bain-marie, qu'un rendement de 45 % de l'éthylisopropylamide. Après avoir chauffé pendant 6 heures au bain-marie au réfrigérant ascendant, presque tout l'iodure avait disparu, tandis que la plus grande partie de l'éthylamide restait intacte.

Les plus grandes difficultés pourtant se montrèrent dans la deuxième phase de la préparation. L'acide chlorhydrique donnait avec l'éthylisopropylamide à 150—170° au lieu de l'amine secondaire pure un mélange de celle-ci avec l'éthylamine primaire.

Ce corps-ci composait même pour la majeure partie le produit obtenu, comme je le constatai en faisant réagir le mélange des deux amines sur du 2. 4. dinitrobromobenzène, ce qui donna avec un rendement élevé de l'éthyl. 2. 4. dinitraniline, et par la séparation des deux chloroplatinates par une cristallisation dans l'alcool méthylique. Le sel de l'amine primaire était le moins soluble des deux dans ce dissolvant. Le dosage du platine dans le sel de l'amine primaire donna le résultat suivant.

LIBRARY OF THE UNIVERS.

0.2698 gr. ont donné 0.1048 gr. Pt.

Trouvé: 38.84 %

Calculé pour $(C_2H_7Az)_2 . H_2PtCl_6$: 38.98 %.

La partie la plus pure du sel de l'amine secondaire avait son p. d. f. à 179°, pendant que SCHUFTAN [1]) le trouve à 180°. Comme je disposais de peu de substance, je dus employer aussi des parties moins pures pour le dosage du platine.

0.1709 gr. ont donné 0.0560 gr. Pt.

Trouvé: 32.76 %.

Calculé pour $(C_5H_{13}Az)_2 . H_2PtCl_6$: 33.36 %.

En traitant des solutions chlorhydriques du mélange des deux amines par de l'azotite de sodium, il ne se forma pas de couche huileuse de nitrosamine, et non plus en chauffant pendant quelques minutes. Sans doute il se forme, comme VAN DER ZANDE [2]) le constata pour la diisopropylamine, un azotite stable.

En chauffant jusqu'à l'ébullition il se forma une couche de nitrosamine et ce corps distilla avec la vapeur d'eau. Quoique l'éthylisopropylnitrosamine soit assez soluble dans l'eau, on peut très bien l'en séparer en distillant à plusieurs reprises les eaux-mères, jusqu'à ce qu'il ne distille plus que de l'eau.

Séché sur le chlorure de calcium ce corps distillait à 182.5—183.5° (press. bar. 761.8 m.m.). La distillation à pression ordinaire ne provoquant presque pas de décomposition, on n'a pas besoin de travailler à pression réduite comme l'a fait SCHUFTAN [3]).

Le rendement en nitrosamine, calculé sur la sulfophényléthylisopropylamide, ne dépassait pas 35 % de la théorie.

J'ai pu obtenir l'amine secondaire en faisant bouillir la nitrosamine avec de l'acide chlorhydrique concentré.

La sulfophénylméthyl. n. propylamide, purifiée en chassant le reste de l'iodure par un courant de vapeur

---

[1]) l. c.

[2]) Ce Recueil 8, 202.

[3]) l. c.

d'eau, puis par des lavages avec une lessive diluée de potasse caustique et avec de l'eau, formait une huile incolore, distillant entre 184—186° à une pression de 21 à 24 m.m.

0.2477 gr. ont donné 13.8 c.c. Az à 11.6° (press. bar. 765.5 m.m. à 12.3°).
Trouvé : 6.66 %.
Calculé pour $C_{10}H_{15}O_2AzS$: 6.58 %.
Le p. s. était de 1.154 à 8°.

Des mélanges réfrigérants ne provoquaient pas la cristallisation.

La sulfophényléthyl. n. propylamide [1]), purifiée de la même manière, distillait entre 229—231° à une pression de 26—33 m.m.

0.5196 gr. ont donné 1.0962 gr CO_2 et 0.3663 gr. H_2O.
0.2814 gr. „ „ 0.5936 gr. CO_2 et 0.1978 gr. H_2O.
0.2950 gr. „ „ 16.4 c.c. Az. à 18° (press. bar. 761.8 m.m. à 17°).
Trouvé : I C 57.53, H 7 85; II C 57.53, H 7.82; III Az. 6.41.
Cal. p. $C_{11}H_{17}O_2AzS$: C 58.08; H. 7.55; Az 6.17.
Le p. s. était de 1.1344 à 16.5°.

Des mélanges réfrigérants ne provoquaient pas la cristallisation de l'huile incolore.

La sulfophényléthylisopropylamide, purifiée de la même manière, cristallisa. Ce corps est très soluble dans presque tous les dissolvants, mais insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'essence de pétrole froide. La meilleure recristallisation s'obtient par le refroidissement de sa solution dans l'essence de pétrole chaude. Les beaux cristaux incolores ont à l'état pur le p. d. f. de 51—52°.

0.3368 gr. ont donné 19.2 c.c. Az à 10.2° (press. bar. 738.1 m.m. à 7°).
0.3583 gr. „ „ 0.7666 gr. CO_2 et 0.2530 gr. H_2O.
Trouvé : I Az 6.6 ; II C 58.35, H 7.86.
Calculé pour $C_{11}H_{17}O_2AzS$: C 58.08, H 7.55, Az 6.17.

---

[1]) Ce corps a déjà été préparé par Bewad, (Journ. f. prakt. Chem. [2] 63, 211) en faisant réagir l'éthylpropylamine avec le chlorure phénylsulfonique; mais il n'en donne pas les constantes physiques.

Synthèse de quelques dérivés alkylés de la 2. 4. dinitraniline et de deux isopropyl. 2. 4. 6. trinitranilines [1],

PAR *M.* A. MULDER.

Ayant besoin de plusieurs 2. 4. dinitranilines, j'ai tâché de me les procurer en suivant la méthode de M. CLEMM [2]), suivant laquelle on ajoute à une solution alcoolique bouillante d'une molécule de 2. 4. dinitrobromobenzène deux molécules d'amine.

Outre des corps déjà préparés de cette manière, j'ai obtenu sans aucune difficulté les dérivés méthyl. n. propyl, éthyl. n. propyl, méthylbenzyl, éthylbenzyl, benzyl, dibenzyl et éthylphényl.

La n. propylaniline et surtout la benzylaniline réagissaient plus lentement, mais donnaient sans autre difficulté les corps désirés.

Par contre je n'ai obtenu que des résultats négatifs avec la diisopropyl- et l'éthylisopropylamine.

Sans doute c'est l'influence du radical isopropyle, ou plus exactement de la présence de l'atome de C secondaire et de sa proximité de l'azote ammoniacal, qui en était la cause [3]).

Cette influence resta sans conséquences sensibles pour l'issue de la réaction de l'isopropylamine primaire avec le

---

[1]) Pour les détails voir ma thèse. Utrecht, Janvier 1905.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [1] 108, 320 et [2] 1, 170.

[3]) MENSCHUTKIN C. 1898 I, 700.

2. 4. dinitrobromobenzène. L'isopropyl. 2. 4. dinitraniline se formait sans difficulté.

Avec le 2. 4. 6. trinitrochlorobenzène les trois isopropylamines nommées ont donné des résultats analogues. Seulement je pus constater ici, ce qu'il fallait bien supposer, qu'il n'est pas indifférent d'avoir deux ou un radical isopropyle dans une amine secondaire.

Comme M. VAN ROMBURGH [1]) l'avait déjà démontré, la diisopropylamine ne réagissait que comme alcali en formant l'éther éthylique de l'acide picrique, tandis que l'éthylisopropylamine donnait en partie le produit normal; la 2. 4. 6. trinitroéthylisopropylaniline.

La méthyl. n. propyl. 2. 4. dinitraniline [2]) forme de minces cristaux prismatiques, d'un jaune clair. Ce corps est bien soluble dans l'alcool chaud et l'acétone, peu soluble dans l'alcool froid. Le p. d. f. est de 71—72°.

0.2435 gr. ont donné 35.4 c.c. Az à 11.6° (press. bar. 769.8 m.m. à 11°).
Trouvé: 17.47 %.
Calculé pour $C_{10}H_{13}O_4Az_3$: 17.60 %.

L'éthyl. n. propyl. 2. 4. dinitraniline [2]) forme, après cristallisation dans l'alcool méthylique de petits cristaux prismatiques, plats et jaunes, ayant à l'état pur le p. d. f. de 54—55°.

0.2168 gr. ont donné 30.2 c.c. Az à 14.8° (press. bar. 769, 2 m.m. à 16.2°).
0.2867 gr. „ „ 0.5426 gr. CO_2 et 0.1551 gr. H_2O.
0.2794 gr. „ „ 0.5283 gr. CO_2 et 0.1519 gr. H_2O.
0.2564 gr. „ „ 0.4862 gr. CO_2 et 0.1414 gr. H_2O.
Trouvé: I Az 16.48; II C 51.61, H 6.02; III C 51.56, H 6.05; IV C 51.71, H 6.14.
Calculé pour $C_{11}H_{15}O_4Az_3$: C 52.11; H 5.98; Az 16.63.

La méthylbenzyl. 2. 4. dinitraniline a le p. d. f. de 143—144°. Cristallisée dans l'alcool elle forme par

---

[1]) Ce Recueil 8, 202.

[2]) Pour la préparation de l'amine voir ma précédente communication.

refroidissement des paillettes d'un jaune clair, réunies en forme de plume. Ce corps est bien soluble dans l'alcool chaud, l'acide acétique chaud, la benzine et l'acétone, un peu moins soluble dans le chloroforme et l'éther.

Le poids moléculaire, déterminé selon la méthode LANDSBERGER-LEHNER [1]) dans de l'acétone, fut trouvé égal à 268. Théorie 287.

0.2440 gr. ont donné 0.5223 gr. CO_2 et 0.1050 gr. H_2O.
0.2180 gr. „ „ 27.2 c.c. Az à 13.2° (press. bar. 758 m.m. à 14°).
0.2042 gr. „ „ 24.9 c.c. Az à 12° (press. bar. 765.4 m.m. à 12°).
Trouvé: I C 58.37, H 4.79; II Az 14.65; III Az 14.56.
Calculé pour $C_{14}H_{13}O_4Az_3$: C 58.48; H 4.57; Az 14.66.

L'éthylbenzyl. 2. 4. dinitraniline se présentait au commencement sous forme d'une huile épaisse, dont on ne pouvait provoquer la cristallisation, ni à l'aide de plusieurs dissolvants, ni en employant des réfrigérants. Après l'avoir abandonnée à elle-même pendant deux mois, je la trouvai transformée spontanément en une masse cristalline. Ce corps est purifié le plus facilement en le cristallisant dans l'éther. On l'obtient alors sous forme de beaux et grands cristaux transparents et d'un jaune clair. Il est beaucoup plus soluble dans ce dissolvant que ne le sont la plupart des autres 2. 4. dinitranilines, et au contraire beaucoup moins soluble que celles-ci dans l'alcool méthylique chaud.

0.3316 gr. ont donné 0.7258 gr. CO_2 et 0.1564 gr. H_2O.
0.3069 gr. „ „ 34.9 c.c. Az à 10.6° (press. bar. 770.1 m.m. à 10°).
Trouvé: I C 59.69, H 5.25; II Az 13.74.
Calculé pour $C_{15}H_{15}O_4Az_3$: C 59.74; H 5.02; Az 13.98.

Le p. d. f. qui est de 72—73° ne laisse aucun doute que ce corps ne soit identique à l'aniline dinitrée, préparée par SCHULTZ, ROHDE et BOSCH [2]) en nitrant la p. nitrosoéthylbenzylaniline ou l'éthylbenzylaniline. Ils donnent le p. d. f. de 71°.

---

[1]) Ber. 36, 1107.
[2]) Ann. 334, 256.

La benzyl. 2. 4. dinitraniline, cristallisée dans un mélange d'acétone et d'alcool, formait de petits cristaux prismatiques d'un jaune clair,. fusibles à 115—116°. Ce corps est bien soluble dans l'acétone, l'acétate d'éthyle, la benzine et l'éther, et à chaud dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'acide acétique, insoluble dans l'essence de pétrole.

0 3205 gr. ont donné 41.6 c.c. Az à 12° (press. bar. 762.3 m.m. à 11.5°).
Trouvé: 15.42.
Calculé pour $C_{13}H_{11}O_4Az_3$: 15.41.

La dibenzyl. 2. 4. dinitraniline avait déjà été préparée par Pinnow et Wiskott [1]) en nitrant la dibenzylaniline. Je trouvai un p. d. f. de 104—105°.

L'éthylphényl. 2. 4. dinitraniline formait, cristallisée dans l'acétone, de superbes cristaux rouges très grands, fusibles à 95°.

0.2879 gr. ont donné 35.6 c.c. Az à 11.8° (press. bar. 764.6 m.m. à 11.5°).
0.3741 gr. „ „ 0.8061 gr. CO_2 et 0.1639 gr. H_2O.
Trouvé: I Az 14.75; II C 58.76, H 4.87.
Calculé pour $C_{14}H_{13}O_4Az_3$: C 58.48; H 4.57; Az 14.66.

Le poids moléculaire fut trouvé, selon la méthode Landsberger-Lehner avec de l'acétone, égal à 263; théorie 287.

Delétra et Ullmann [2]) avaient aussi préparé ce corps avant la publication de ma thèse, en faisant réagir le 2. 4. dinitrochlorobenzène sur l'éthylaniline et l'acétate de soude. Ils donnent le p. d. f. 97.5°.

La benzylphényl. 2. 4. dinitraniline peut être obtenue en faisant réagir en solution alcoolique bouillante la benzylaniline sur le 2 4. dinitrobromobenzène, mais la réaction s'accomplit très lentement. En opérant en tube scellé à 130—150° pendant 24 heures, je n'obtins que des

---

[1]) Ber. 32, 913.
[2]) Arch. Sc. Ph. et Nat. Genève [4] 17, 90.

produits résineux. Le même résultat négatif fut obtenu en faisant bouillir pendant une heure et demie les deux corps dans l'alcool amylique avec addition de carbonate de baryum. Des mélanges de molécules égales de bromodinitrobenzène, de benzylaniline et d'acétate de soude, additionnés d'un peu d'alcool, furent chauffés, l'un pendant 6 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant, l'autre pendant 7 heures au bain-marie dans une bouteille à pression; le rendement était de 1 et de 0.8 gr. d'aniline dinitrée sur les 10 et 5 gr. de bromodinitrobenzène que j'avais employés. Il n'y avait pas eu de décomposition.

Le corps n'est que très peu soluble dans l'alcool chaud et bien soluble dans l'acétone chaude. Cristallisé dans ce dernier dissolvant, il forme de petits cristaux d'un très beau rouge, fusibles à l'état pur à 168°.

0.3138 gr. ont donné 32.4 c.c. Az à 10° (press. bar. 745.5 m.m. à 8°).
0.2173 gr. „ „ 0.5201 gr. CO_2 et 0.0903 gr. H_2O.
Trouvé: I Az 12.11; II C 65.27; H 4.62.
Calculé pour $C_{19}H_{14}O_4Az_3$: C 65.27; H 4.34; Az 12.05.

Suivant les expériences provisoires la n. propylphényl. 2. 4. dinitraniline se forme plus difficilement que les anilines homologues. J'opérai pour cette raison dans une bouteille à pression, dans laquelle je chauffai pendant 23 heures à 100° en solution alcoolique un mélange de molécules égales de bromodinitrobenzène, de propylaniline et d'acétate de soude. Onze grammes d'aniline donnèrent ainsi ± 7 gr. d'aniline dinitrée pure.

La propylaniline employée bouillait à 216—218° et avait été obtenue selon la méthode de Pictet et Crépieux [1]), mais en employant l'iodure de propyle au lieu du bromure de propyle. Cette méthode fut suivie après que celle de Hepp [2]) eût donné des résultats négatifs. Elle donna une propylaniline qui contenait encore une certaine quantité

[1]) Ber. 21, 1106.
[2]) Ber. 10, 327.

d'aniline non substituée, que je pus aisément éliminer, autant qu'il était désirable, par la distillation fractionnée.

La propylphényl. 2. 4. dinitraniline se cristallise le plus souvent sous forme de paillettes d'un brun sale à reflets verts. Une seule fois, en cristallisant dans de l'acide acétique dilué, j'obtins de petites aiguilles de la même couleur. Le p. d. f. est de 73—74°. Ce corps est bien soluble dans l'acétone, la benzine, l'acide acétique et à chaud dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et le chloroforme; peu soluble dans l'éther.

0.2128 gr. ont donné 25.9 c.c. Az à 17.2° (press. bar. 765.3 m.m. à 18.3°).
0.2205 gr. „ „ 0.4833 gr. CO_2 et 0.1055 gr. H_2O.
Trouvé: I Az 14.16; II C 59.77; H 5.32.
Calculé pour $C_{15}H_{15}O_4Az_3$: C 59.74; H 5.02; Az 13.98.

La diisopropyl. 2. 4. dinitraniline ne pouvait pas être obtenue, comme je viens de le décrire, en faisant réagir la diisopropylamine [1]) avec le 2. 4. dinitrobromobenzène en solution alcoolique.

Je changeai plusieurs fois la durée de la réaction ainsi que la température, en travaillant soit à pression ordinaire, soit en tube scellé à 120—130°, soit en bouteille à pression à 100°.

Les produits que j'obtins ainsi contenaient toujours la partie principale du bromodinitrobenzène employé, et en plus, outre l'amine un mélange variant suivant les conditions, et dont je pus isoler quatre corps distincts. Aucun de ces corps n'était bromé.

Le produit de réaction contenait:

a) Des aiguilles plates, longues et d'un jaune clair, fusibles à l'état pur à 81°. Ce corps n'était pas identique à l'éther éthylique du 2. 4. dinitrophénol.

b) De beaux prismes orangés, fusibles à l'état pur à 106—107°.

---

[1]) La diisopropylamine fut préparée d'après VAN DER ZANDE (Ce Recueil 8, 202).

0.2026 gr. ont donné 24.4 c.c. Az à 11° (press. bar. 776.7 m.m. à 10°).
Trouvé: 14.65.
Calculé pour $(C_3H_7)_2AzC_6H_3(AzO_2)_2$: 15.75.

c) Des prismes ressemblant tout à fait au corps (*b*), mais n'y étant pas identiques. A l'état pur le p. d. f. était de 89—90°.

0.2099 gr. ont donné 26.9 c.c. Az à 16.8° (press. bar. 756 1 m.m. à 15°).
0.2034 gr. „ „ 0.4142 gr. CO_2 et 0.1292 gr. H_2O.
Trouvé: I Az 14.77; II C 55.53; H 7.07.
Calculé pour $C_6H_3(AzO_2)_2Az(C_3H_7)_2$: C 53.87; H 6.42; Az 15.75.

d) Des paillettes jaunes fusibles à l'état pur à 123°.

Comme on le voit, les points de fusion sont tous beaucoup plus élevés que ± 40°, le p. d. f. qu'aurait vraisemblablement la diisopropyl. 2. 4. dinitraniline, et d'autre part les chiffres des analyses que je pus faire de (*b*) et (*c*) ne correspondent pas à ceux de la composition de ce corps. Les quantités obtenues de (*a*) et (*d*) étaient trop petites pour être analysées.

L'éthylisopropylamine[1]) ne réagissait que très lentement sur une solution alcoolique de 2. 4. dinitrobenzène, et la partie transformée était une huile dont je ne pus isoler aucun corps bien défini et qui, contrairement aux dialkyl. 2. 4. dinitranilines, était à peu près insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Avec une solution alcoolique de chlorure de picryle cette amine réagit aussi plus lentement que ne le font d'ordinaire les amines, mais j'obtins pourtant, en ne chauffant pas très longtemps 3 gr. de chlorure avec la quantité calculée d'amine, un produit dont je pus isoler 2 gr. d'éthylisopropylpicramide pure.

Certaines indications rendaient la présence du picrate d'éthyle vraisemblable.

L'éthylisopropyl. 2. 4. 6. trinitraniline se présente sous deux modifications, des aiguilles rouges et

[1]) Pour la préparation de l'amine voir ma précédente communication,

des paillettes jaunes; on les obtient le plus souvent ensemble en cristallisant ce corps dans l'alcool chaud ou un mélange chaud d'alcool et d'acide acétique.

Les aiguilles rouges se transforment dans la modification jaune à ± 90°. Le p. d. f. est de 108—109°.

0.2128 gr. ont donné 34.6 c.c. Az à 11° (press. bar. 744.7 m.m. à 8.5°).
Trouvé: 18.96.
Calculé pour $C_{11}H_{14}O_6Az_4$: 18.82.

L'isopropyl. 2. 4. dinitraniline forme, cristallisée dans l'acétone, de belles grandes aiguilles, plates et jaunes, et cristallisée par le refroidissement dans l'alcool chaud de minces paillettes. Le p. d. f. est de 94—95°.

0.2753 gr. ont donné 44.3 c.c. Az à 15.2° (press. bar. 751.6 m.m. à 16°).
0.3116 gr. „ „ 0.5508 gr. CO_2 et 0.1420 gr. H_2O.
Trouvé: I Az 18.56; II C 48.20; H 5.07.
Calculé pour $C_9H_{11}O_4Az_3$: C 47.95; H 4.93; Az 18.70.

Le poids moléculaire, déterminé selon la méthode cryoscopique dans du phénol, fut trouvé à 215 et 220. Théorie: 225.

En introduisant ce corps dans de l'acide azotique (p. s. 1.52), et en faisant bouillir la solution jusqu'à décoloration, j'obtins l'isopropyl. 2. 4. 6. trinitrophénylnitramine [1]). Je la séparai de l'acide en la versant dans de l'eau et je la cristallisai dans l'alcool bouillant. Il se forme ainsi de belles et grandes aiguilles d'un blanc jaunâtre, qui à l'état pur sont fusibles à 107°.

0.2272 gr. ont donné 41.0 c.c. Az à 8.7° (press. bar. 767.8 m.m. à 4.5°).
0.2273 gr. „ „ 42.4 c.c. Az à 13° (press. bar. 757.8 m.m. à 8°).
0.2360 gr. „ „ 0.3011 gr. CO_2 et 0.0677 gr. H_2O.
Trouvé: I Az 21.94; II Az 21.95; III C 34.79; H 3.19.
Calculé pour $C_9H_9O_8Az_5$: C 34.25; H 2.88; Az 22.26.

---

[1]) Voir van Romburgh (Ce Recueil 2, 108; 4, 191 et 8, 215).

L'isopropyl. 2. 4. 6. trinitraniline, cristallisée dans un mélange d'alcool et d'acide acétique, forme des aiguilles jaunes, fusibles à 106—107°.

0.2179 gr. ont donné 38.6 c.c. Az à 10° (press. bar. 752.1 m.m. à 6.9°).
Trouvé: 20.96.
Calculé pour $C_9H_{10}O_6Az_4$: 20.77.

Ce corps est bien soluble dans l'alcool chaud, dans l'acide acétique et dans l'acétone; peu soluble dans l'alcool froid.

Je n'en ai obtenu qu'une seule modification.

Utrecht.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Oxydation des 2. 4. dinitranilines avec de l'anhydride chromique [1],

PAR M. A. MULDER.

En 1889 M. VAN ROMBURGH [2]) constata qu'à l'oxydation d'une dialkyl. 2. 4. dinitraniline, dissoute dans l'acide acétique, par l'anhydride chromique les groupes alkyle sont substitués successivement par un atome de hydrogène, en se transformant eux-mêmes dans les aldéhydes et les acides gras correspondants. Il expliquait cette réaction par la formation d'un produit intermédiaire, par exemple $C_6H_3(AzO_2)_2Az\begin{cases}C_2H_5\\ C\frac{H}{OH}CH_3\end{cases}$ qui, en donnant de l'aldéhyde, fournit le produit trouvé.

En 1897 [3]) l'oxydation partielle d'une 2. 4. dinitraniline avec des groupes alkyle différents, la méthyléthyldinitraniline, ne lui donna qu'un des deux dérivés monosubstitués possibles, et cela comme il l'avait prévu, la méthyldinitraniline.

A son instigation je soumis plusieurs 2. 4. dinitranilines dialkylées à groupes différents à la dite oxydation, pour étudier la connexion entre l'oxydabilité et la composition d'un groupe.

---

[1]) Pour les détails voir ma thèse. Utrecht, Janvier 1905.

[2]) Ce Recueil 8, 249.

[3]) Kon. Ak. v. Wet. Verslag van de Gew. Verg. der Wis- en Nat. Afd. v. 27 Februari 1897, bl. 389.

La difficulté rencontrée dans la synthèse des alkylisopropyl. 2. 4. dinitranilines m'empêcha pour le moment d'étendre mes études à ces corps.

Il est regrettable que la séparation des corps différents, qui doivent se trouver dans le produit de l'oxydation (substance non encore oxydée, deux dinitranilines monosubstituées et la 2. 4. dinitraniline), se montre le plus souvent des plus pénibles, et ne donne ainsi les résultats quantitatifs désirés, que dans des cas exceptionnels.

4 Gr. d'éthyl. n. propyl. 2. 4. dinitraniline [1]), oxydés par 4 gr. d'anhydride chromique, donnèrent un produit qui, cristallisé dans un mélange d'alcool et d'acétone, donna par évaporation des cristaux d'éthyl. 2. 4. dinitraniline et de propyl. 2. 4. dinitraniline en quantités apparemment assez égales; après avoir été triés, ils furent purifiés par des recristallisations répétées. Je n'obtins ainsi de ces corps que de toutes petites quantités non encore tout à fait pures, mais suffisantes pour l'identification par le point de fusion [2]).

La méthyléthyl. 2. 4. dinitraniline, oxydée d'une manière analogue, a donné après cristallisation dans l'alcool, en concordance avec les résultats de M. van Romburgh, la méthyl. 2. 4. dinitraniline comme produit principal (1.5 gr. sur 3 gr. oxydés avec 3 gr. de CrO_3).

De la liqueur-mère je séparai par des recristallisations multipliées une petite quantité de l'éthyl. 2. 4. dinitraniline.

Je m'attendais à trouver dans le produit de l'oxydation de la méthyl. n. propyl. 2. 4. dinitraniline aussi surtout le dérivé contenant le groupe méthyle. Pourtant je n'obtins après avoir oxydé 3 gr. (par 3 gr. de CrO_3) que 0.8 gr. de ce corps.

---

[1]) Pour la préparation des 2. 4. dinitranilines voir ma précédente communication.

[2]) J'avais toujours soin de fixer non seulement le p. d. f. de la matière que j'avais sous la main, mais aussi ceux des mélanges de celle-ci avec de petites quantités du corps, auquel elle était vraisemblablement identique, et que j'avais préparé d'une manière ne laissant pas de doute sur sa composition.

Du produit restant, fusible près de 80°, je ne pus séparer aucun corps suffisamment identifiable.

Pour la méthylbenzyl. 2. 4. dinitraniline il se montra avantageux d'employer un peu plus de matière oxydante (4.6 gr. sur 3.3 gr.). J'obtins ainsi après recristallisation près de 0.9 gr. de méthyl. 2. 4. dinitraniline, un peu de produit non oxydé et un reste de 0.2 gr., fondant à une température beaucoup plus basse, et dont je pus séparer par des recristallisations multipliées un peu de benzyl. 2. 4. dinitraniline.

Comme il était à prévoir, le radical benzyle est donc plus facilement oxydé que le radical méthyle.

L'éthylbenzyl. 2. 4. dinitraniline étant très oxydable, je n'employai sur 3 gr. que 2 gr. de CrO_3. La présence des deux monoalkyldinitranilines possibles put être constatée, mais les difficultés de la séparation ne permirent aucune conclusion quantitative.

J'oxydai aussi la phényl-, la méthylphényl et l'éthylphényl. 2. 4. dinitraniline.

Des expériences sur les deux derniers corps ayant déjà rendu vraisemblable que, en concordance avec l'hypothèse de van Romburch sur la marche de l'oxydation des alkyl. 2. 4 dinitranilines, la réaction s'accomplit pour une phényl. 2. 4. dinitraniline d'une manière beaucoup plus compliquée, mes expériences avec la phényl. 2 4. dinitraniline elle-même durent être faites sur une plus large échelle. Cependant je n'obtins jamais que des produits résineux, qui retenaient d'une manière imprévue les parties non encore oxydées.

Les résultats obtenus dans l'oxydation de la méthyl- et de l'éthylbenzyl 2. 4. dinitraniline rendaient invraisemblable, que l'oxydation analogue de la dibenzyl. 2. 4. dinitraniline ne donnerait pas la monobenzyl. 2. 4. dinitraniline comme M.M. Pinnow et Wiskott [1]) le prétendent, en se basant sur quelques oxydations de ce corps qu'ils ont faites.

---

[1]) Ber. 32, 913.

Mes prévisions sur ce point furent confirmées en obtenant de 3 gr. de dibenzyldinitraniline, oxydés par 2 gr. d'anhydride chromique, 0.9 gr. de monobenzyldinitraniline tout à fait pure (p. d. f. 115—116°), et de plus 0.1 gr. fusible à ± 110°.

Je n'obtins qu'une toute petite quantité fusible à 172° de la 2. 4. dinitraniline qui, d'après M.M. Pinnow et Wiskott, se serait formée exclusivement.

Le rendement de monobenzyldinitraniline s'élevait à 45 % de la théorie; on pourrait encore l'améliorer en employant un peu moins d'anhydride chromique.

Utrecht.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Préparation de quelques hexanitrodiphénylamines [1]),

PAR M. A. MULDER.

Les mono- et les dialkyl. 2. 4. dinitranilines donnent, comme M. VAN ROMBURGH [2]) l'a démontré, des alkyl. 2. 4. 6. trinitrophénylnitramines quand on les traite à chaud avec de l'acide azotique fumant.

Ayant à ma disposition quelques alkylphényl. 2. 4. dinitranilines [3]), il me semblait intéressant d'examiner, si par un traitement analogue de ces corps le groupe alkyle serait éliminé.

Je trouvai que l'alkyle reste intact et qu'on obtient ainsi des alkylhexanitro-diphénylamines.

Méthylhexanitrodiphénylamine. 10 Gr. de méthylphényl. 2. 4. dinitraniline furent introduits par petites quantités dans 160 c.c. d'acide azotique concentré (p. s. 1.49). Après que la réaction assez violente fût finie, je chauffai jusqu'à l'ébullition pendant quinze minutes. La solution versée dans de l'eau donna un précipité contenant une assez grande quantité de produits résineux, qui se dissolvaient facilement dans l'alcool chaud, pendant que le produit hexanitré est à peu près insoluble dans ce dissol-

---

[1]) Pour les détails voir ma thèse. Utrecht, Janvier 1905.

[2]) Ce Recueil 2, 108; 4, 191 et 8, 215.

[3]) Voir ma précédente communication.

vant. Après cette première purification je n'eus qu'à cristalliser une fois dans l'acide acétique pour obtenir un produit pur sous forme de petites paillettes jaunes, fusibles à 236—237°. Le rendement était de 50 % de la théorie.

0.2143 gr. ont donné 38.4 c.c. Az à 11.1° (press. bar. 764.4 m.m. à 6.4°).
0.2316 gr. „ „ 0.2993 gr. CO_2 et 0.0414 gr. H_2O.
0.2395 gr. „ „ 0.3087 gr. CO_2 et 0.0415 gr. H_2O.
Trouvé: I Az 21.45; II C 35.24, H 1.99; III C 35.15, H 1.92.
Cal. p. $C_{13}H_7O_{12}Az_7$: C 34.41; H 1.55; Az 21.67.

Je constatai encore la présence du groupe $AzCH_3$ en portant à l'ébullition pendant 9 heures 2 gr. du corps avec 40 c.c. d'une lessive aqueuse de potasse caustique (1 : 12). Il se formait ainsi de la méthylamine qui fut identifiée en la traitant successivement par le 2. 4. dinitrobromobenzène et par l'acide azotique concentré, ce qui la transformait en 2. 4. 6. trinitrophénylméthylnitramine (p. d. f. 127—128°). La méthylhexanitrodiphénylamine est très peu soluble dans l'éther, l'alcool chaud et l'acide acétique froid, assez soluble à chaud dans ce dernier dissolvant et bien soluble dans l'acétone.

Ethylhexanitrodiphénylamine. Ce corps se prépare d'une manière analogue. Rendement 31 % de la théorie. Les petites aiguilles blanches, brunissant vite à la lumière, sont fusibles à 198—200°.

0.2288 gr. ont donné 39.8 c.c. Az à 12.2° (press. bar. 779.5 m.m. à 5°).
0.2151 gr. „ „ 0.2878 gr. CO_2 et 0.0456 gr. H_2O.
Trouvé: I Az 21.15; II C 36.47, H 2.35.
Calculé pour $C_{14}H_9O_{12}Az_7$: C 35.94; H 1.94; Az 21.02.

La présence du groupe AzC_2H_5 fut constatée d'une manière analogue à celle que je viens de décrire pour la méthylhexanitrodiphénylamine. L'éthylhexanitrodiphénylamine est très peu soluble dans l'acide acétique froid, et aussi à chaud dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, le benzène et l'essence de pétrole, peu soluble dans le chloroforme, assez soluble à chaud dans l'acide acétique, bien soluble dans l'acétone et l'acétate d'éthyle.

De petites quantités d'alcali donnent à une solution de ce corps, ainsi qu'à celles de ses homologues, une coloration rouge très intense.

Quand on tâche d'éliminer l'alkyle en l'oxydant par l'anhydride chromique en solution acétique, comme on peut le faire pour les alkyl. 2. 4. dinitranilines [1]), la majeure partie reste intacte, et on n'obtient qu'une petite quantité de corps résineux. L'alkyle est donc beaucoup moins oxydable dans les hexanitrodiphénylamines qu'il ne l'est dans les 2. 4. dinitranilines.

n. Propylhexanitrodiphénylamine. Ce corps se prépare de la même manière que ses deux homologues déjà mentionnés. Rendement 53 % de la théorie. Les petites aiguilles d'un jaune très clair sont fusibles à 136—137°.

0.2174 gr. ont donné 38.6 c.c. Az à 18.4° (press. bar. 761.8 m.m. à 19.1°).
0.2335 gr. „ „ 0.3222 gr. CO_2 et 0.0564 gr. H_2O.
Trouvé: I Az 20.45; II C 37.63, H 2.68.
Calculé pour $C_{15}H_{11}O_{12}Az_7$: C 37.39; H 2.30; Az 20.41.

Utrecht.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

---

[1]) Van Romburgh, ce Recueil 8, 249.

Observations sur l'état moléculaire de l'eau, sa constitution chimique et la valeur relative des deux unités d'action chimique de l'atome de l'oxygène [1],

PAR *M.* LOUIS HENRY.

On verra clairement, au cours de cette note, que ces diverses questions sont connexes, du moins pour le moment, et au point de vue des observations que j'ai à formuler à leur sujet.

Ces observations ont, sinon pour origine, du moins pour cause occasionnelle, la publication d'un mémoire de M. DE FORCRAND, intitulé: Sur quelques propriétés des hydrures saturés des métalloïdes des trois premières familles. Ce remarquable travail du savant professeur de chimie de MONTPELLIER vient de paraître dans le numéro de juillet des Annales de chimie et de physique [2]).

A. — *État moléculaire de l'eau.*

Formée de deux gaz parfaits, bouillant sous la pression d'une atmosphère, l'un, H, à —253°, l'autre, O, à —184°, réunis à la suite d'une condensation d'un tiers seulement de leur volume, l'eau, liquide bouillant à 100° sous la pression de 760 millimètres, constitue un être véritable-

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 8, pp. 377—393, 1905.

[2]) Tome V, 8e sér., pp. 289—307, juillet 1905.

ment extraordinaire au point de vue physique et, en apparence, exceptionnel. On lui reconnaîtra d'autant plus aisément ce caractère, si l'on se rappelle que son congénère, l'hydrogène sulfuré H_2S, quoique renfermant du soufre, corps solide bouillant à 444°, est un gaz bouillant vers —61° [1]).

Selon les analogies les mieux fondées, l'eau devrait être aussi naturellement gazeuse et avoir un point d'ébullition notablement au-dessous du 0° de l'échelle thermométrique; selon M. de Forcrand, il devrait être voisin de —65° [2]).

Il ne faut pas chercher dans l'intensité de sa chaleur de formation la raison de la liquidité naturelle de l'eau et de l'élévation de son point d'ébullition. Parmi beaucoup de faits qui le démontrent, j'en citerai deux:

a) L'acide fluorhydrique. Le fluor, dont la volatilité est presque la même que celle de l'oxygène:

Fl	Eb. —187°
O	— —183°—184°

se combine avec l'hydrogène en dégageant une quantité de chaleur plus considérable encore que celui-ci, et cependant l'acide fluorhydrique H_2Fl_2 bout à 19°5.

H_2, O d'où H_2O	Gaz:	58.3 cal.
	Liquide:	69.0 cal.
H_2, Fl_2 d'où H_2Fl_2	Gaz:	67.0 cal.
	Liquide:	91.4 cal. [3]).

b) Le gaz carbonique, CO_2, fait incontestablement plus significatif. L'oxyde de carbone CO est lui aussi, un

---

[1]) Mémoire cité, p. 293.

[2]) Idem, p. 296.

[3]) Voir Berthelot, Thermochimie. Tome II: Les données expérimentales, p. 37.

gaz parfait, puisque son point d'ébullition est situé encore quelque peu plus bas que celui de l'oxygène:

O	Eb. —183°
CO	— —190°.

Il se combine avec cet élément dans les mêmes rapports de volume et de condensation que l'hydrogène et en dégageant une quantité de chaleur très considérable aussi, et presque identique:

H_2, O d'où H_2O Liquide: + 69 cal.
CO, O d'où CO_2 Gaz: + 68.2 cal. [1])

Or l'oxyde carbonique CO_2 produit de cette combinaison est un gaz bouillant à —78°2, beaucoup plus éloigné de l'eau, quant à sa volatilité, que ne l'est son générateur, l'oxyde CO, de l'hydrogène

H	Eb. —253°	+ 63°
CO	— —190°	
H_2O	Eb. + 100°	+ 178°.
CO_2	— — 78°	

C'est dans la nature même de l'hydrogène qu'il faut chercher la raison d'être et l'explication de l'état physique qu'affecte naturellement l'eau, son oxyde, et qui le caractérise si étrangement.

Selon l'expression pittoresque de Dumas, l'hydrogène est un métal gazeux, et dans ces deux mots se résument d'une manière adéquate la manière d'être et la manière d'agir de cet élément fondamental.

Dans un mémoire publié en 1878, mais plus ancien en réalité [2]), je me suis efforcé de démontrer que nous ne

---

[1]) Berthelot, Ouvrage cité, p. 128.

[2]) Études de chimie moléculaire. Première partie: Des oxydes en général. („Annales de la Société scientifique de Bruxelles", t. III, p. 267.) — Voir aussi: Association française pour l'avancement des sciences. Session de Paris en 1878. Compte rendu, p. 409.

connaissons pas les oxydes métalliques — et, d'une manière plus générale, les oxydes des éléments positifs ou agissant comme tels — dans leur forme normale, c'est-à-dire mono-moléculaire et comparable aux chlorures, mais seulement à l'état de polymères, comme je le disais alors, constituant, dans l'état où ils se présentent à nous, des associations plus ou moins complexes de leurs molécules normales, comme je le dirais aujourd'hui. Le temps, avec les faits qu'il amène, n'a fait que me confirmer dans cette idée générale. Après avoir fait remarquer, dans l'introduction à ce mémoire [1]), que les formules moléculaires représentatives des corps se rapportent exclusivement à l'état gazeux, j'ajoutais qu'il était en tous points hautement à désirer qu'elles se rapportassent à l'état naturel des corps et que des formules diverses fussent établies pour les divers états physiques qu'ils peuvent affecter.

Il m'est permis de constater aujourd'hui, et j'en éprouve une satisfaction légitime, que l'attention des chimistes s'est, depuis plusieurs années, portée activement de ce côté-là; aujourd'hui, en effet, la détermination des poids moléculaires pour l'état liquide, et même pour l'état solide, est devenue une question actuelle. Ce n'est certainement pas le moins intéressant parmi les nombreux problèmes dont s'occupe la chimie physique.

Au point de vue moléculaire, l'eau est sous bien des rapports assimilable aux oxydes métalliques proprement dits, à cette différence près qu'elle est susceptible d'être dépolymérisée d'une manière complète. La formule universellement admise et exclusivement employée, H_2O, n'en représente que la molécule à l'état gazeux, et, de l'assentiment unanime des chimistes, il est nécessaire d'en associer plusieurs pour en constituer la molécule liquide $(H_2O)_n$. Il est assez remarquable que le coefficient n d'asso-

---

[1]) Mémoire cité, p. 270.

ciation auquel sont arrivés, par des méthodes diverses, les chimistes qui se sont occupés de cet objet est, en général, à peu près le même et peut être représenté par 4 ou un chiffre s'en rapprochant [1]). Quoi qu'il en soit, les 100° de notre échelle thermométrique, point d'ébullition de l'eau sous la pression normale de 760 millimètres, expriment la température nécessaire pour réaliser, dans ces conditions de pression extérieure, la désagrégation totale de la molécule liquide complexe $(H_2O)_n$. Les 10.7 calories, chaleur de volatilisation, représentent l'effort de chaleur, effort considérable assurément, nécessaire pour aboutir à ce résultat, 58.3 calories représentant la chaleur de formation de l'eau à l'état gazeux, à l'aide de ses éléments dans leur état naturel. Si l'on fait abstraction de la faible quantité de chaleur qui, dans cette quantité totale, correspond à la disparition d'un volume gazeux, environ 0.290 de calorie, il s'ensuit que 29.15 calories expriment l'intensité de l'affinité d'une des deux unités d'action chimique de l'atome de l'hydrogène pour l'oxygène [2]). Je rappellerai en passant que l'intensité de l'affinité du chlore pour l'hydrogène s'exprime par 22 calories; or, quoique le chlore n'entre en ébullition qu'à —34°6, son hydrure, l'acide chlorhydrique HCl, composé mono-moléculaire, bout à —83°7. On voit ici, une fois encore, que ce n'est pas, comme je l'ai déjà dit plus haut, dans l'intensité du phénomène thermique qui accompagne la combinaison de ses constituants dans leur état naturel, qu'il faut chercher la cause de la liquidité de l'eau et de l'élévation relative de son point d'ébullition.

---

[1]) La règle de Trouton révèle aussi la complication moléculaire de l'eau liquide, et même la différence qui existe sous ce rapport entre les hydrures de l'oxygène et du soufre.

La moyenne normale du quotient de Trouton étant 20—21 pour les liquides non associés, ce quotient est pour l'eau, 25.90, alors qu'il est pour l'hydrogène sulfuré liquide 20.01 seulement. (De Forcrand, Mémoire cité, pp. 304 et 305).

[2]) En admettant évidemment qu'elles soient identiques. Voir plus loin.

Cette cause réside, selon moi, comme pour les oxydes métalliques, dans la complication moléculaire.

Dans certains oxydes de radicaux positifs hydrocarbonés de la chimie organique, il est possible de constater, d'une manière très instructive au point de vue de la question dont je m'occupe, la relation de l'association moléculaire avec l'état physique ainsi que la volatilité du composé qui en résulte, et le phénomène thermique concomitant. Dans cet ordre d'idées, il y a à citer, avant tous, les oxydes aldéhydiques $C_nH_{2n}O$ en C_1 et en C_2.

Le méthanal $H_2C = O$ ou aldéhyde formique, que Kekulé a fait connaître dans sa forme normale [1]), constitue un liquide bouillant à —21°, solidifiable et fondant vers —92° [2]). Or la transformation de ce corps en poly-oxyméthylène $(H_2C = O)_n$, corps solide pulvérulent, extérieurement analogue à de la magnésie calcinée, non distillable comme tel et se résolvant provisoirement sous l'action de la chaleur, au delà de 100°, en gaz $CH_2 = O$, susceptible de se condenser en liquide par une réfrigération énergique, est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 15 calories pour une molécule-gramme, soit 30 gr. [3]).

A l'étage C_2, on rencontre des associations d'une nature plus stable:

a) L'éthanal $H_3C—CH = O$, liquide bouillant à 21°, fusible à —120°7, a pour correspondant polymère la paraldéhyde, liquide bouillant à 125° et se fondant à 10°—12°, dont la molécule gazeuse répond à $(H_3C—CH = O)_3$. Cette condensation, triple pour l'état gazeux, s'accompagne d'un dégagement de chaleur dont la différence de chaleur de combustion de ces produits révèle l'intensité,

---

[1]) Kekulé, Berichte, etc., t. XXV (année 1892), p. 2435.

[2]) Harries, Berichte, etc., t. XXXIV, p. 635, année 1901.

[3]) Delépine, Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XVII, p. 849, année 1897.

soit environ 13.3 calories [1]), pour C_2H_4O ou 44 grammes.

L'isomère de l'éthanal, l'oxyde d'éthylène $H_2C—CH_2$, $\diagdown O \diagup$, éb. 12°5, en se transformant en son polymère $(H_4C_2 = O)_2$, éb. 102°, présente pour une condensation double à l'état gazeux, une diminution de volatilité relativement plus considérable encore.

Nulle part la condensation, dans ses rapports avec la volatilité et l'état thermique, ne se révèle d'une manière plus frappante que dans le cas de l'acétylène et de la benzine. La transformation de l'acétylène, C_2H_2, poids moléculaire 26, gaz bouillant vers —85°, en benzine C_6H_6, poids moléculaire 78, liquide bouillant à 81°, s'accompagne d'un dégagement de chaleur considérable, environ 150 calories [2]). Mais je laisserai de côté ce fait, quoique si hautement remarquable, parce qu'il ne concerne pas des composés oxygénés.

Quoi qu'il en soit, il est incontestable que le degré de volatilité des corps liquides est intimement lié au degré de la complication de leurs molécules, dans cet état physique.

La complication moléculaire de l'eau, à l'état liquide, au degré qu'indiquent d'une manière assez concordante les méthodes actuelles, suffit-elle à elle seule pour nous rendre compte de l'état physique de l'hydrure de l'oxygène, état que j'ai qualifié d'extraordinaire? Je suis tenté de le croire, en présence des faits que je viens de rapporter.

---

[1]) Chaleur de combustion *a*) de $H_3C—CH—O$, éthanal, 275.5 cal.; b) de $(H_3C—CH—O)_3$, paraldéhyde, 813.2 cal.

[2]) a) 163 cal. selon Berthelot:

Chaleur de combustion de . .	l'acétylène C_2H_2. . .	315.7 cal.
	la benzine C_6H_6 gaz .	784.1 cal.

b) 130.8 cal. selon Thomsen:

Chaleur de combustion de . .	l'acétylène C_2H_2. . .	310.05 cal.
	la benzine C_6H_6. . . .	799.35 cal

Mais tel ne paraît pas être l'avis de M. DE FORCRAND, qui, ainsi qu'il le dit, „est naturellement conduit à envisager l'hypothèse d'une constitution chimique spéciale" pour cet hydrure [1]).

B. — *Constitution chimique de l'eau et valeur relative des deux unités d'action chimique de l'atome de l'oxygène.*

Ces deux questions se rattachent étroitement l'une à l'autre, à tel point que la solution à donner à la seconde est la conséquence de celle donnée à la première. Il ne m'a pas paru possible de les séparer dans l'examen que je me propose d'en faire.

L'idée que se fait M. DE FORCRAND de la constitution de la molécule de l'eau est basée sur l'action qu'elle subit de la part des métaux alcalins [2]). Avant d'en parler, il est utile de rappeler comment se comporte, sous l'action de ces éléments, l'hydrogène sulfuré H_2S. Voici les faits:

$$H_2S \text{ Sol.} + Na \text{ Sol.} = NaSH \text{ Sol.} + H \text{ Gaz} + 44.900 \text{ cal.}$$
$$NaSH \text{ Sol.} + Na \text{ Sol.} = Na_2S \text{ Sol.} + H \text{ Gaz} + 32.600 \text{ cal.}$$

Il suit de là que dans l'hydrure du soufre, les deux atomes d'hydrogène remplissent, au fond, le même rôle. La différence que l'on constate entre leur valeur thermique de substitution est de l'ordre de celle qui existe entre les deux atomes d'hydrogène basique d'un acide évidemment symétrique, tel que l'acide oxalique $H_2 . C_2O_4$ [3]).

---

[1]) Mémoire cité, p. 18.

[2]) Voir a) dans MOISSAN, Traité de chimie minérale, t. I. Métalloïdes, p. 532 (année 1904); b) Comptes rendus, etc. t. CXXVIII, pp. 1519—1522 (année 1899).

[3]) La synthèse de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ par l'action de la chaleur sur le formiate sodique $HNaCO_2$,

$$\begin{matrix} HCO & ONa \\ HCO & ONa \end{matrix} = \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} CO-ONa \\ | \\ CO-ONa, \end{matrix}$$

prouve à l'évidence que a) l'acide oxalique est formé de deux moitiés

$$H_2C_2O_4 \text{ Sol.} + KOH \text{ Sol.} = HKC_2O_4 \text{ Sol.} + HOH \text{ Sol.} + 34.28 \text{ cal.}$$
$$HKC_2O_4 \text{ Sol.} + KOH \text{ Sol.} = K_2C_2O_4 \text{ Sol.} + HOH \text{ Sol.} + 24.69 \text{ cal.}$$

M. de Forcrand conclut de là que les deux atomes d'hydrogène de H_2S sont équivalents et que la constitution de la molécule de ce composé peut être exprimée par la formule H . S . H, c'est-à-dire que l'hydrogène sulfuré est un composé symétrique, un véritable diacide.

J'admets parfaitement ce raisonnement ainsi que sa conclusion, mais en ajoutant qu'il en résulte, comme conséquence immédiate, l'identité de valeur des deux unités d'action chimique de l'atome du soufre.

Tout autres sont les rapports du sodium avec l'eau; ils s'expriment comme suit:

$$H_2O \text{ Sol.} + Na \text{ Sol.} = NaOH \text{ Sol.} + H \text{ Gaz} + +31.190 \text{ cal.}$$
$$NaOH \text{ Sol.} + Na \text{ Sol.} = Na_2O + H \text{ Gaz} + -11.680 \text{ cal.}$$

c'est-à-dire que le sodium est impuissant à expulser le second atome d'hydrogène de l'eau; aussi cet élément expulse-t-il, de l'oxyde de sodium Na_2O, un atome de ce métal, en transformant cet oxyde anhydre en hydroxyde correspondant NaOH.

Ce sont là, évidemment, des faits d'un caractère bien étrange et hautement significatifs. Il en ressort que les deux atomes d'hydrogène de l'eau, loin d'être équivalents, sont fonctionnellement différents, et pour les caractériser, quant à leurs relations avec le sodium, l'un pourrait être marqué du signe + et l'autre du signe —, de même que les deux atomes de la molécule de l'hydrogène, reconstituée par la décomposition réciproque de deux molécules hydrogénées où cet élément remplit des rôles distincts et contraires

$$\overset{+}{H}\,\overset{-}{Cl} + \overset{+}{K}\,\overset{-}{H} = \overset{+}{H}\,\overset{-}{H} + \overset{+}{K}\,\overset{-}{Cl}.$$

---

identiques —CO—OH et b) par conséquent l'identité de valeur des deux H basiques.

M. de Forcrand cite également à cette occasion l'acide sulfurique H_2SO_4. Mais cet exemple me paraît moins concluant que celui de l'acide oxalique.

Aussi M. de Forcrand regarde-t-il l'eau comme un composé asymétrique, mono-acide, acide par un de ses atomes d'hydrogène, à la façon des alcools (+ 31.19 cal.), et par l'autre, dépourvu de toute acidité. La notation usuelle H.OH en exprime, selon lui, nettement la constitution; mais il ne va pas au delà. J'ajouterai, de mon côté, que cette manière d'envisager la molécule de l'eau entraîne comme conséquence immédiate la dissymétrie fonctionnelle de l'atome de l'oxygène lui-même, c'est-à-dire la différence de valeur des deux unités d'action chimique de cet élément, tel qu'il est renfermé dans l'eau. On aperçoit de suite la portée immense de cette idée, si elle est vraie, quant au nombre et à la nature des composés que l'on peut rattacher à la molécule de l'eau H.O.H, comme type moléculaire primordial. Quelle que soit la valeur relative des deux atomes d'hydrogène de l'eau et des deux unités d'action chimique de l'atome de l'oxygène qu'ils satisfont, les dérivés simples bi-substitués XOX de l'eau doivent être uniques, chacun de leur espèce, et ne constituer qu'une seule variété; il en doit être de même pour les dérivés mono-substitués X.O.H, si ces deux unités d'action chimique sont identiques. Dans le cas contraire, ces dérivés mono-substitués X.O.H, comme les dérivés bi-substitués mixtes en général X.O.X', doivent exister sous deux formes et constituer chacun deux variétés distinctes. Ainsi, il doit pouvoir exister deux soudes et deux potasses caustiques $\overset{1}{R}.O\overset{2}{H}$, $\overset{1}{H}.O\overset{2}{R}$, deux alcools méthyliques etc., $C\overset{1}{H}_3.O\overset{2}{H}$, $\overset{1}{H}.OC\overset{2}{H}_3$, deux oxydes de méthyl-amyle $C\overset{1}{H}_3—O—C_5\overset{2}{H}_{11}$, $C_5\overset{1}{H}_{11}.O.C\overset{2}{H}_3$, deux acides acétiques $(H_3C\overset{1}{—}CO).O.\overset{2}{H}$, $\overset{1}{H}.O.(CO\overset{2}{—}CH_3)$, etc., etc. C'est un vaste champ ouvert à l'isomérie, sans doute, mais c'est en même temps une source de grandes difficultés à résoudre au point de vue de l'identification et de l'individualité des composés en question.

A mon sens, cette situation embarrassante n'est pas à

redouter, parce que le fait dont elle serait la conséquence est en dehors de la réalité.

L'asymétrie fonctionnelle de l'eau est occasionnelle et non pas absolue. L'inertie du sodium sur le second des atomes d'hydrogène de l'eau, celui que renferme encore la soude caustique Na.O.H, tient, en effet, à la présence du sodium lui-même; vient-on à le remplacer par un groupement hydrocarboné tel que CH_3, pour faire de l'alcool méthylique $H_3C.O.H$, — c'est la belle réaction réalisée autrefois par Berthelot [1]), —

$$H_3C—Cl + \overset{1}{Na}O.\overset{2}{H} = NaCl + C\overset{1}{H}_2—O\overset{2}{H}$$

on restitue à cet hydrogène son aptitude, et toute son aptitude réactionnelle vis-à-vis du sodium. L'acidité de l'alcool méthylique $\overset{1}{H_3}C.O.\overset{2}{H}$, formant à l'aide de Na du méthylate sodique $\overset{1}{H_3}C.O.\overset{2}{Na}$, s'exprime, en effet, par 32 calories, chiffre fort voisin de celui de l'eau $\overset{1}{H}.O\overset{2}{H}$, formant de la soude caustique $\overset{1}{Na}.O.\overset{2}{H}$ (31.19 cal.), à l'aide de Na. Je rappellerai, à cette occasion, un fait bien intéressant signalé par M. de Forcrand au cours de ses remarquables études sur la réaction du sodium avec les alcools. Le méthylate sodique s'unit à l'alcool méthylique pour former le complexe $H_3C—O.Na + H_3C.OH$. Or, nonobstant l'identité absolue des deux molécules d'alcool méthylique servant à constituer cet assemblage, la réaction du sodium sur la seconde molécule méthylique ne correspond plus qu'à un dégagement de chaleur de 24.35 calories.

Des phénomènes du même ordre se constatent, en ce qui concerne l'action du sodium, dans le glycol éthylénique $H_4C_2.(OH)_2$, dont la molécule, parfaitement symétrique et constituée comme celle de l'acide oxalique, est formée par la réunion de deux fragments $H_2C—OH$ de l'alcool méthy-

---

[1]) Annales de chimie et de physique, t. LII, 3e sér., année 1868. Dans l'ouvrage: Les carbures d'hydrogène, 1851-1901, t. III, pp. 414 et suivantes.

lique [1]). Mais il est une autre dissymétrie fonctionnelle que présente ce composé qu'il est utile de signaler en ce moment, c'est celle qu'accuse, dans ce corps, l'acide HCl gazeux. Quoique identiques au fond, un seul des deux hydroxyles alcooliques — OH du glycol est directement éthérifiable par l'acide chlorhydrique lui-même, lequel est d'une inertie presque absolue sur la mono-chlorhydrine $Cl\,CH_2-CH_2(OH)$ éthylénique. La cause en est le voisinage immédiat des deux composants $Cl\,CH_2$ et H_2C-OH; vient-on, en effet, à le faire cesser, — et pour cet objet, il suffit d'un seul atome de carbone, — l'identité fonctionnelle des des deux hydroxyles — OH, en apparence disparue dans le glycol en C_2, réapparaît dans sa réalité. Le glycol triméthylénique $(HO)\,CH_2 . CH_2 . CH_2(OH)$ fournit, en effet, sous l'action de l'acide chlorhydrique, suivant la quantité de celui-ci, soit le dérivé mono-chlorhydrique $Cl\,CH_2—CH_2—CH_2\,(OH)$, soit le dérivé bi-chlorhydrique $Cl\,CH_2 . CH_2 . CH_2Cl$.

Il est donc nécessaire de distinguer avec soin la valeur fonctionnelle actuelle de la valeur fonctionnelle absolue — et j'entends par là celle qu'ils tiennent de leur nature propre — des composants des molécules chimiques. On admettra qu'il est légitime d'assimiler à ces composants les unités d'action chimique que l'on reconnaît aux atomes constitutifs de ces composants eux-mêmes.

Je reviens au méthylate de sodium et à la soude caustique.

Notons par 1 et 2 les atomes d'hydrogène de l'eau, selon l'ordre de leur substitution théoriquement possible et successive par le sodium. Le soude caustique NaOH, produit direct de l'action de Na sur l'eau, est

$$\overset{1}{Na} . O . \overset{2}{H},$$

le méthylate de sodium CH_3ONa, produit de l'action du

---

[1]) Glycol liquide et sodium: a) première substitution sodique, +39.00 cal.; b) seconde substitution sodique, +27.7 cal. DE FORCRAND, Annales de chimie et de physique, juin 1892.

sodium sur l'alcool méthylique $\overset{1}{H_3}C.O.\overset{2}{H}$, dérivé lui-même de la soude caustique, est

$$\overset{1}{H_3}C—O.\overset{2}{Na}.$$

Or, sous l'action de l'eau, ce méthylate de sodium fournit, en même temps que de l'alcool méthylique, de la soude caustique NaOH, qui doit évidemment être notée comme suit:

$$H.O.\overset{2}{Na},$$

quel que soit le chiffre dont on affecte l'atome d'hydrogène qu'elle renferme. Je ne pense pas que personne songera à nier ou même à discuter l'identité de la soude caustique de cette origine avec celle qui résulte de l'action du sodium sur l'eau. Il ressort donc de cette identité, l'identité des deux atomes d'hydrogène 1 et 2 de l'eau, ou, plus exactement, celle des deux unités d'action chimique qu'ils représentent, dans O, l'atome de l'oxygène.

Ce raisonnement que l'on peut trouver spécieux, mais qui n'en conserve pas moins sa force probante, s'appuie sur un principe général, que j'ai déjà eu l'occasion de rappeler et que je rappelle une fois encore, celui de la stabilité des édifices moléculaires au milieu des réactions chimiques, c'est-à-dire de la conservation des rapports de combinaison des éléments ou des groupements d'éléments qui se remplacent ou s'échangent, principe qu'il est possible de formuler dans le cas présent, comme suit: le substituant prend la place du substitué et en conserve les rapports de combinaison. Comme d'autres principes, comme la plupart, ce principe n'a rien d'absolu, et ce serait repousser l'évidence que de ne pas admettre, dans certaines réactions, des modifications dans les rapports primitifs de liaison des éléments ou des groupements d'éléments entre eux. Mais ce phénomène ne s'observe en général que dans des circonstances où la force des attaches chimiques est relâchée, comme sous l'action d'une notable élévation de température, ou pour satisfaire à de

puissantes affinités et remplacer de faibles liens par des liens énergiques et solides. Je ne vois pas que l'on soit autorisé à admettre des glissements de cette nature autour de l'atome de l'oxygène, lors de la transformation de la soude caustique en alcool méthylique, sous l'action de $CH_3 . Cl$, ou de la transformation de cet alcool en méthylate sodique par le sodium, enfin lors de la transformation de ce méthylate sodique en soude caustique, sous l'action de l'eau.

L'identité de valeur des deux unités d'action chimique de l'atome de l'oxygène repose, comme je l'ai déjà dit, sur l'existence, à l'état d'espèces chimiques uniques, des dérivés mono-substitués R.OH et des dérivés bi-substitués mixtes R.O.R′ de l'eau. Quoiqu'il n'y ait pas aujourd'hui des raisons de croire qu'il n'en est pas ainsi, vu l'importance du principe général en question, et puisque les principes doivent reposer sur des faits précis et bien observés, à l'abri du doute et de l'incertitude, j'estime qu'il ne serait pas inutile que l'on examinât à nouveau des composés de cette nature, mono et bi-substitués, formés dans des conditions où, selon la logique expérimentale, il serait permis d'admettre et d'affirmer que les radicaux R et R′ n'occupent pas dans l'eau, considérée comme composé moléculaire originel, le même atome d'hydrogène; c'est, en d'autres termes, déterminer si l'ordre d'introduction dans l'eau, à la place de H ou de HH, de radicaux R ou RR′ influe sur la nature des produits obtenus. Je me suis occupé autrefois, non sans succès puis-je croire, de cette même question en ce qui concerne le méthane H_4C, dans le but de démontrer objectivement l'identité de valeur des quatre unités d'action chimique de l'atome du carbone. La question est évidemment plus simple en ce qui concerne l'eau. Je me propose de la résoudre expérimentalement par l'examen minutieux de dérivés mixtes bi-substitués R.O.R′, tels que des éthers simples, etc.

Observations au sujet de la fonction „alcool" [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Notes de chimie classique.

Comme l'eau dans la chimie minérale, les alcools, dans la chimie organique, jouent un rôle prépondérant.

Dans l'exposé didactique de cette partie de la chimie générale, on assimile fonctionnellement les alcools aux bases métalliques hydroxylées et notamment aux alcalis caustiques $\overset{I}{R}(OH)$. Et l'on a raison. Le caractère alcool éside, en effet, essentiellement dans l'éthérification directe, c'est-à-dire la transformation des alcools en éthers-sels.

Sous l'action des acides libres, l'éthérification est analogue, au fond, au fait de la salification, de la transformation des bases hydroxylées en sels sous l'action des acides, libres aussi.

Si cette assimilation est vraie, on sait combien elle est éloignée de la réalité des faits, alors que, selon un usage constant, on regarde l'alcool ordinaire, l'alcool éthylique $H_3C—CH_2(OH)$ et, ce qui serait plus logique, l'alcool méthylique $H_3C—OH$, le plus simple de tous, comme l'alcool par excellence.

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 12, pp. 537—554, 1905.

Identifier l'action d'un acide sur l'alcool ordinaire à l'action de ce même acide sur la potasse caustique, c'est faire de la théorie pure, de la chimie idéale, et la différence énorme qui existe entre la réaction subie, en fait, par l'alcool et le schéma élémentaire qui la représente, crée dans l'esprit des commençants une difficulté qui ne peut être écartée qu'au prix d'un véritable effort intellectuel. Ajoutons à cela la difficulté qu'il y a à faire apparaître extérieurement, dans un court espace de temps, aux yeux de l'élève, par des modifications matérielles sensibles, le fait capital de l'éthérification proprement dite, et l'on comprendra l'inévitable embarras dans lequel se débat tout professeur chargé d'un cours de chimie organique au commencement de son enseignement.

Mais les alcalis caustiques $\overset{|}{R}$—OH, représentants fonctionnels des alcools, sont eux-mêmes constitutionellement assimilables à l'eau

H—OH
K—OH,

dans lesquels elle se transforme, en fait, sous l'action des métaux alcalins, à l'état libre.

PREMIERE PARTIE.

Ces considérations préliminaires m'amènent à distinguer, dans le groupe des alcools en général, deux types fondamentaux:

a) Ceux qui sont, en réalité, assimilables fonctionnellement à la potasse caustique K—OH;

b) Et ceux qui sont prochainement, immédiatement, assimilables à l'eau H—OH.

A. — *Alcools assimilables à la potasse caustique.*

Pour caractériser fonctionnellement les alcalis caustiques et notamment la potasse caustique K—OH, il faut choisir un acide qui est exclusivement „acide". Le plus

simple d'entre tous, l'acide chlorhydrique HCl, gazeux ou dissous dans l'eau, convient parfaitement pour cet objet.

Sa réaction sur la potasse caustique se caractérise par deux circonstances: elle est rapide et elle est complète.

$$K.OH + HCl = KCl + H-OH.$$

Sous ce rapport, sont assimilables à la potasse caustique, les alcools que l'on qualifie, dans la langue usuelle, d'alcools tertiaires, renfermant le groupement $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-(OH)$, associé à d'autres atomes de carbone voisins. On en trouve le type dans le plus simple d'entre eux, le triméthylcarbinol $(H_3C)_3.C(OH)$, dans lequel il faut voir, à mon sens, contrairement à l'usage, l'alcool par excellence.

On sait combien est vive l'action de l'acide HCl gazeux sur le triméthyl-carbinol et quelles sont les particularités qui la caractérisent extérieurement [1]). Au point de vue où je me place, et pour le but auquel je veux atteindre, j'aime mieux m'arrêter à examiner l'action de l'acide HCl dissous dans l'eau et fumant [2]).

---

[1]) Dès 1888, Schramm signale l'action de HCl gaz, en présence de peu d'eau, sur le triméthyl-carbinol comme une méthode facile et expéditive de préparation du chlorure de butyle tertiaire $(CH_3)C.Cl$. Le rendement est théorique. Voir Monatshefte für Chemie, t. IX, p. 619.

Ce fait n'a pas été suffisamment remarqué.

L'aptitude réactionnelle des hydracides halogénés va, comme on le sait, en augmentant avec leur poids moléculaire. Aussi, l'action des hydracides HBr, et HI surtout, est-elle encore plus intense sur $(CH_3)_3$ C(OH) que celle de HCl.

On sait, à la suite des expériences de M. M. Meslans [1]), combien est faible l'aptitude à l'éthérification de l'acide fluorhydrique; mais M. Meslans a surtout, et presque exclusivement, mis en réaction l'alcool éthylique. Il serait intéressant de soumettre à l'action de ce composé des alcools tertiaires. Il est à prévoir que leur transformation en fluorure se réaliserait sans difficultés sérieuses.

[2]) D'une densité 1.19 à la température ordinaire et renfermant 39% de HCl gaz.

[1]) Annales de chimie et de physique, t. VII (7), p. 94, année 1896.

Introduit dans son volume de cet acide chlorhydrique, le triméthyl-carbinol a à peine le temps de s'y dissoudre; le mélange se trouble instantanément et le chlorure formé, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CCl—CH_3$, se rassemble en une couche surnageante insoluble que l'on peut apercevoir de loin, si l'on a eu soin de colorer l'alcool par une parcelle d'iode. Cette couche surnageante augmente rapidement et atteint enfin le volume, à peu de chose près, de l'alcool employé. Il est évident que, stimulée par une caléfaction légère, en plongeant, par exemple, l'éprouvette dans de l'eau tiède, cette réaction arrive plus rapidement encore à se compléter.

C'est là une véritable expérience de leçon du genre le plus insrtuctif.

On sait que la présence des radicaux ou groupements étrangers fixés sur le carbone auquel est attaché l'hydroxyle —OH modifie, et parfois profondément, les aptitudes réactionnelles de celui-ci. C'est ainsi que le voisinage de deux hydroxyles, ou ce qui en est l'équivalent, d'un atome d'oxygène, en change la nature en le rendant acide

$$—\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH);\qquad —C\begin{matrix}(OH)_2\\OH\end{matrix};\qquad —C<\begin{matrix}O\\OH.\end{matrix}$$

Sans être aussi puissante, la présence de l'hydrogène dans le groupement carbo-hydroxyle $—\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH)$ en modifie grandement la manière d'être et la manière d'agir quant à l'hydroxyle —OH. Ainsi en est-il dans les alcools que l'on appelle les alcools secondaires, les alcools primaires et, à plus forte raison, dans l'alcool méthylique, le plus riche en hydrogène

$H\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH)$	alcool secondaire,
$H_2\underset{|}{C}(OH)$	— primaire,
$H_3C(OH)$	— méthylique.

B. — *Alcools assimilables à l'eau* H—OH.

La présence immédiate de l'hydrogène fixé sur le carbone rapproche les groupements HC, H_2C et H_3C de l'hydrogène lui-même et leur hydroxyle —OH de ce qu'il est dans la molécule de l'eau elle-même H—OH.

Dirigés dans de l'eau liquide, les hydracides halogénés s'y dissolvent abondamment, comme l'on sait, en s'y combinant avec échauffement. Certains de ces hydrates, bien définis, se présentent même à l'état cristallin.

a) Acide chlorhydrique. — Hydrate cristallisé [1]).

$HCl + 2H_2O$ liq. $= HCl . 2H_2O$	14.1 cal.
Chaleur de fusion à —18°5	2.47 —

b) Acide bromhydrique. — Hydrate cristallin.

$HBr + 2H_2O$ liq. $= HBr . 2H_2O$; cristallisé à —15°. + 16.9 cal.

c) Dissolution des hydracides gazeux dans beaucoup d'eau [2]).

HCl, aq	17.4 cal.
HBr, aq	20.0 —
HI, aq	19.57 —

Les hydracides gazeux, et j'ai en vue en ce moment principalement les acides HCl et HBr, sont aussi absorbés en grande quantité par les alcools primaires et les alcools secondaires avec échauffement [3]).

Quelques faits remarquables sont à signaler à l'occasion de cette absorption.

1°. Il arrive parfois qu'elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur presque égal à celui que l'on constate pour l'eau elle-même dans les mêmes circonstances [4]).

---

[1]) Berthelot, Les données expérimentales. (Thermochimie, t. II, p. 50).

[2]) Environ 700 molécules.

[3]) Berthelot, ouvr. cit.

[4]) Le composant —OH représente 94.44 % de la molécule H_2O de l'eau, et, de la molécule des alcools C_nH_{n+1}—OH, une fraction d'au-

HCl dans 400 à 800 H_2O vers 18°	+ 17.43 cal.
H Cl + 300 C_2H_6O	+ 17.35 —
H Br + 4.5 H_2O liquide	+ 17.5 —
H Br + 24 C_2H_6O	23.1 —

2°. On peut même citer quelques composés cristallins, analogues aux hydrates formés par les acides HCl et HBr. Tels sont ceux formés par les glycols éthylénique et triméthylénique, etc. [1]).

$$\begin{matrix} CH_2(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \end{matrix} \qquad \text{Fus. } 50°—51°$$

$$+ \text{ HBr.}$$

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2(OH) \\ CH_2(OH) \end{matrix} \qquad \text{Fus. } 52°—53°$$

Une molécule de glycol équivaut à deux molécules d'eau H—OH.

Le fait est d'autant plus intéressant que le glycol éthylénique tri-méthylé $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C(OH)—CH(OH)—CH_3$,

---

tant moindre que cette molécule est plus carbonée et, par conséquent, plus lourde.

Étage.	P. M.	—OH %
C_1	32	53.12
C_2	46	36.95
C_3	60	28.33
C_4	74	22.97
C_5	88	19.31
C_6	102	16.66
C_7	116	14.65
C_8	130	13.07
C_9	144	11.80

Il résulte de là que l'absorbabilité de ces hydracides dans les alcools diminue à mesure que l'on s'élève dans l'échelle de carburation.

Il serait intéressant de déterminer, par des mesures expérimentales précises, cette variation.

[1]) Wladimir Mokiewsky, Chemisches Centralblatt, t. I de 1899, p. 591.

à la fois alcool tertiaire et alcool secondaire, ne forme pas de composé analogue [1]).

3°. En absorbant les hydracides halogénés, les alcools primaires et les alcools secondaires gagnent en général en consistance, ils deviennent épais et visqueux, parfois d'une manière considérable, en perdant l'aspect de liquides véritables [2]).

4°. Ces alcools épaissis, saturés de gaz HCl ou HBr, ne s'éthérifient que sous l'action de la chaleur, par une caléfaction plus ou moins prolongée [3]).

Il y a sous ce rapport des différences notables à constater entre les alcools de diverses natures; ce n'est pas le moment de m'en occuper ici. Je ne tiens à faire ressortir qu'un seul fait, c'est la différence qu'il y a, quant à leur aptitude à l'éthérification par les hydracides halogénés,

---

[1]) La formation de composés cristallins du glycol triméthylénique avec les acides H Br et HI gazeux a été reconnue, dès 1881, par A. Freund. Voir Monatshefte der Chemie, t. II, pp. 636 et 640.

[2]) Je tiens à citer, à cette occasion, ce que dit M. Delacre [1]) de la saturation de l'alcool pinacolique $(CH_3)_3C—CH(OH)—CH_3$, alcool secondaire, par les hydracides halogénés:

„Si la saturation de l'alcool par H Br se fait à froid, il se forme „d'abord une masse tellement épaisse qu'on a peine à la transvaser. „C'est probablement donc une combinaison d'alcool avec H Br, qui „dégage de l'eau par la chaleur (p. 185).

„La transformation de l'alcool pinacolique en son éther chlorhydri„que se fait facilement par H Cl; il se forme à froid. comme avec H Br, „un liquide tellement épais qu'on a peine à le transvaser. Cependant „le chlorure ne prend pas naissance, sous pression ordinaire, au bain„marie; il est nécessaire de chauffer en vase clos.

„Il est nécessaire également de poursuivre les saturations succes„sives, suivies de chauffe, tant que le mélange reste fumant, après „avoir été porté à 100°, pendant une demi-journée au moins (p. 191).

[3]) L'aptitude à l'éthérification des hydracides halogénés, qui est à son minimum dans l'acide fluorhydrique, est à son maximum dans l'acide iodhydrique HI.

[1]) Voir son mémoire: Recherches sur la notion de l'individualité chimique à propos de la constitution de la pinacoline. (Mém. in-8° de l'Acad. roy. de Belgique [Classe des lettres], année 1904).

entre les alcools primaires et secondaires d'une part, qui se rattachent à l'eau H—OH, et les alcools tertiaires d'autre part, qui se rattachent plutôt à la potasse caustique K—OH. La résistance qu'opposent les alcools primaires et secondaires à l'action des hydracides HCl et HBr contraste singulièrement avec la facilité et la rapidité de l'action de ces mêmes agents sur les alcools tertiaires.

Il y a là une véritable caractéristique différentielle.

Je ne puis me dispenser à cette occasion de faire remarquer quelle différence énorme il y a entre l'action des hydracides halogénés sur les alcools de divers genres et les réactifs, tels que l'acide acétique et l'anhydride acétique dont s'est servi M. N. Menschutkin, au cours de ses remarquables et classiques recherches, pour déterminer et préciser l'intensité du caractère „alcool" dans cette sorte de composés fonctionnels.

C. — *Action du chlorure d'acétyle sur les alcools de divers genres.*

Le chlorure d'acétyle ($H_3C—CO)Cl$, qui renferme tout à la fois les radicaux négatifs Cl de l'acide HCl et $CH_3—CO$ de l'acide acétique, établit une différence non moins grande entre les alcools primaires et secondaires d'une part et les alcools tertiaires d'autre part.

Au point de vue pratique, elle est même plus intéressante et plus importante que celle qui se tire de l'action de l'acide chlorhydrique, parce qu'elle est plus rapide, plus facile à exécuter et même extérieurement plus apparente.

Sous l'action du chlorure d'acétyle, les alcools primaires et les alcools secondaires se transforment en acétates avec dégagement d'acide HCl. On sait combien est intense cette réaction et quelles sont les particularités qui la caractérisent.

Les alcools tertiaires, au contraire, dans les mêmes

conditions se transforment en chlorures avec formation d'acide acétique libre.

Il y a longtemps déjà que le fait a été constaté; mais il méritait d'être signalé à l'attention des chimistes plus qu'on ne l'a fait jusqu'ici.

Sous ce rapport, les alcools tertiaires se comportent une fois encore à la façon des alcalis caustiques. Cette réaction, comme les équations suivantes le démontrent, est conforme au principe du travail maximum.

Avant.

Sol. Liquide. Système réel.

$$KOH + CH_3 - COCl = +169.3 \text{ cal.}$$

104.6 c. 64.7 c.

Après.

$$KCl + CH_3 - CO(OH) = 225.4 \text{ cal.}$$

105.7 c. 119.7 c.

Système non réalisé.

Avant.

$$K.O.H + CH_3.COCl = 169.3 \text{ cal.}$$

104.6 c. 64.7 c.

Après.

$$H.Cl + C_2H_3O.OK = 197.7 \text{ cal.}$$

22 c. 175.7 c.

Je ne rapporterai de cette réaction qu'un seul exemple, celui de l'alcool pinacolique C_6H_{13}—OH, parfois encore regardé comme un alcool tertiaire à la manière de Friedel, autrefois. Soumis à l'action du chlorure d'acétyle, en quantités équimoléculaires, il se transforme d'une manière très nette en acétate $C_6H_{13}.OCO-CH_3$, liquide très odorant, bouillant fixe à 143° sous la pression de 757 millimètres [1]).

Cet acétate avait été fait autrefois par Friedel par l'action de l'iodure pinacolique C_6H_{13}. I sur l'acétate

[1]) Je tiens de la libéralité de M. Delacre l'échantillon d'alcool pinacolique très pur qui a servi à cette constatation. J'aime à en remercier mon savant collègue.

d'argent et décrit comme bouillant à la température de 143°—145° [1]).

Dans les mêmes circonstances, l'isomère tertiaire de l'alcool pinacolique, à savoir le diméthyl-isopropyl-carbinol, éb. 116°—117°, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C(OH)—CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, produit de la réaction du méthyl-bromure de magnésium $CH_3.Mg.Br$ sur l'isobutyrate de méthyle $(H_3C)_2.CH—CO(OCH_3)$, se transforme en son éther chlorhydrique [2]).

J'ai fait connaître plus haut, d'après les indications de M. Delache, comment se comporte l'alcool pinacolique avec l'acide chlorhydrique. Il en est tout autrement de son isomère, le diméthyl-isopropyl-carbinol $(CH_3)_2.C(OH).CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, qui se transforme rapidement en son dérivé chlorhydrique, tant sous l'action de HCl gazeux que sous l'action de l'acide HCl fumant (de 40%). Saturé de HCl gaz à froid, il s'échauffe et, sans tarder, se partage en deux couches liquides, dont l'une est l'éther et l'autre de l'eau saturée de HCl. Mélangé à son volume de HCl aq. fumant, il s'y dissout d'abord; la liqueur claire ne tarde pas à se troubler; chauffée pendant quelques instants dans de l'eau tiède vers 50°—60°, elle laisse séparer une couche surnageante, parfaitement incolore, dont le volume est sensiblement égal à celui de l'alcool employé. Cet éther chlorhydrique, dont je n'ai pas à m'occuper ici, bout vers 110°—111°. C'est bien ainsi que se comportent les alcools tertiaires.

Je tiens à faire remarquer que dans l'esquisse des propriétés du composant —C(OH), je n'ai eu en vue que les

---

[1]) Je reviendrai dans un travail spécial sur la nature réelle des éthers haloïdes de l'alcool pinacolique, alcool secondaire incontestablement (Avril 1906).

[2]) Cette réaction constitue une méthode fort avantageuse pour obtenir le diméthyl-isopropyl-carbinol. L'éther isobutyrique détermine dans la solution magnésienne un précipité grenu. Le tout est laissé comme tel pendant une nuit. On a suivi le traitement ordinaire. Le rendement de l'opération correspond à 83 %.

alcools tertiaires simples, c'est-à-dire exclusivement ceux qui se rattachent à un hydrocarbure non modifié. Je ferai voir dans une prochaine communication combien le voisinage de certains groupements carbonés, chargés d'éléments négatifs, modifie profondément les propriétés de l'hydroxyle —OH, alcool tertiaire.

D. — *Expériences diverses.*

Je rapporterai ici quelques expériences propres à faire ressortir les différences d'aptitude réactionnelle des alcools de divers genres vis-à-vis des réactifs précédemment signalés[1]).

1°. Action de l'acide chlorhydrique sur un mélange équimoléculaire d'alcools isomères, l'un tertiaire, l'autre primaire.

a) Triméthyl-carbinol $(CH_3)_3-C(OH)$ et alcool isobutylique $(H_3C)_2CH . CH_2(OH)$. On a pris 15 grammes de chacun, soit $^2/_{10}$ de molécule

Le mélange a été saturé de gaz HCl, sans refroidir, à la température ordinaire: 11 grammes de gaz ont été absorbés [2]). Il en aurait fallu 14 pour l'éthérification de toute la masse. Le liquide reste homogène. On le verse dans trois fois son volume d'acide HCl aq. fumant (d'environ 40 %). Il se forme une couche surnageante qui, décantée et mise encore en contact avec de l'acide HCl fumant, a fourni à la distillation, après lavage au carbonate potassique et dessiccation, 15 grammes d'éther chlorhydrique $(CH_3)_3CCl$ bouillant avant 55°. La quantité d'alcool tertiaire employée correspond à 18 grammes.

L'acide chlorhydrique dans ces conditions a donc éthérifié exclusivement l'alcool tertiaire.

On peut inférer de là que le glycol isobutylénique $(H_3C)_2 . C(OH) . CH_2(OH)$, soumis à l'éthérification chlorhy-

---

[1]) Ces expériences datent de l'été de 1903.

[2]) 15 gr. d'alcool tertiaire correspondent à 7 gr. 10 de HCl gaz éthérifiant, et 15 gr. d'alcool primaire à 3 gr. 55 de HCl gaz s'y combinant; donc au total 10 gr. 65 de gaz acide HCl, chiffre concordant sensiblement avec celui constaté expérimentalement.

drique, fournira exclusivement la chlorhydrine alcool primaire $(H_3C)_2 . CCl—CH_2(OH)$, isomère de la chlorhydrine alcool tertiaire $(H_3C)_2—C(OH)—CH_2Cl$, produit de la réaction de $H_3C . CO . CH_2Cl$ sur $CH_3 . Mg . Br$ (Tiffeneau) ou aussi de la réaction de $ClCH_2 . CO(OCH_3)$.

b) Diméthyl-éthyl-carbinol $(CH_3)_2C(OH)—CH_2—CH_3$ et alcool amylique ordinaire $(H_3C)_2 . CH . CH_2 . CH_2(OH)$, $^2/_{10}$ de molécule, soit 17 grammes de chacun. Le mélange des deux alcools a été soumis au même traitement que celui que je viens de décrire.

L'absorption du gaz HCl, sans refroidir, fait d'abord apparaître deux couches dans la masse liquide; ces deux couches finissent par disparaître alors que la saturation chlorhydrique est complète; 12 grammes de gaz ont été absorbés, ce qui correspond presque à $^4/_{10}$ de molécule de HCl [1]).

Introduite dans deux à trois fois son volume de HCl. aq fumant, la masse liquide laisse séparer une couche insoluble surnageante qui est exclusivement l'éther chlorhydrique tertiaire $(H_3C)_2 . CCl—C_2H_5$, Eb. 85°—86°. On en recueille 17 grammes. Il en aurait fallu théoriquement 21 grammes, donc une fois encore éthérification exclusivede l'alcool tertiaire.

2°. Action de l'acide HCl sur des alcools de divers genres en présence de l'acide acétique.

a) Diméthyl-éthyl-carbinol $(H_3C)_2C . (OH) — C_2H_5$.

9 grammes d'alcool ont été mélangés à 6 grammes d'acide acétique, et la masse a été saturée de gaz HCl sec. Il s'est formé deux couches liquides. La couche surnageante est insoluble dans HCl aq. fumant. Elle pèse $10^{gr}50$.

C'est exclusivement de l'éther chlorhydrique, bouillant totalement avant 90°. L'acétate correspondant $(CH_3)_2C . (OCO . CH_3) — C_2H_5$ bout à 124°—125°. Il en aurait fallu 13 grammes

L'acide acétique n'a donc pris aucune part à l'éthérification.

---

[1]) L'excédant de HCl représente la quantité de ce gaz absorbée par l'eau formée.

b) Isobutyl-carbinol $(H_3C)_2CH . CH_2 . CH_2(OH)$. Aussi, 9 grammes d'alcool et 6 grammes d'acide acétique, absorption de 3 grammes d'acide HCl gazeux. Le liquide reste homogène. Soumis à la distillation après lavage à l'eau et dessiccation, il passe presque totalement à 138°—140°. C'est de l'acétate d'amyle $(H_3C)_2 . CH . CH_2(C_2H_3O_2)$. On en recueille 11 grammes, il en aurait fallu théoriquement 13.

On peut donc regarder l'éthérification acétique comme complète.

3°. Action de l'acide HCl sur un mélange équimoléculaire d'alcools isomères, tertiaire et primaire, en présence de l'acide acétique.

Les alcools employés sont les deux alcools en C_5 dont il vient d'être question.

On a pris $^1/_{10}$ de molécule de chacun, soit 18 grammes en tout, et 12 grammes d'acide acétique. Le mélange est homogène. Saturé de gaz HCl, il en absorbe 8 grammes. La masse liquide se sépare à un moment donné en deux couches. La couche inférieure, qui pèse 10 grammes, est de l'eau saturée de gaz HCl. La couche surnageante, lavée jusqu'à réaction neutre, desséchée et distillée, fournit à la distillation:

1°. 9 grammes de liquide passant de 80° à 90°;

2°. 3 grammes passant de 90° à 135°;

3°. Et 10 grammes passant de 135° à 140°.

C'est donc un mélange d'éther chlorhydrique en C_5 tertiaire $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> CCl - C_2H_5$, éb. 86°, et d'acétate primaire $(CH_3)_2CH - CH_2 - CH_2(C_2H_3O_2)$, bouillant vers 140°.

Ce résultat était à prévoir.

Si l'acétate d'éthyle se dissout bien dans HCl aq. concentré, il n'en est pas tout à fait ainsi de l'acétate d'amyle, dont la dissolution est plus difficile.

4°. Action de HCl gaz sur les éthers acétiques.

On sait quelle force de résistance opposent les éthers acétiques des alcools primaires à l'action de HCl gazeux.

Il n'en est pas de même des éthers acétiques des alcools

tertiaires, et il y déjà longtemps que Konowaloff a signalé le fait intéressant de la transformation de l'acétate du diméthyl-éthyl-carbinol $(CH_3)_2 . C(C_2H_3O_2) . C_2H_5$ en acide acétique et éther chlorhydrique $(CH_3)_2 . CCl—C_2H_5$, sous l'action de HCl gazeux, déjà à froid [1]).

Cela étant, il m'a paru intéressant d'examiner la réaction du chlorure d'acétyle sur un éther simple mixte correspondant à un alcool tertiaire et à un alcool primaire.

J'ai choisi l'éther mixte des alcools en C_4, $(CH_3)_3 . C—(O)—CH_2—CH<^{CH_3}_{CH_3}$; 13 grammes, soit $^1/_{10}$ de molécule, ont été mis en réaction; on y a laissé tomber goutte à goutte 9 grammes de $CH_3—COCl$, dans un appareil à reflux. Il se produit après peu de temps une réaction assez vive, et le liquide se met à bouillir. Il se dégage quelque peu de HCl; peut-être que l'éther mixte n'était pas absolument sec. On a laissé le tout comme tel sans chaufferpendant une journée.

A la distillation fractionnée, la masse se sépare assez bien en deux parties, l'une bouillant vers 50°—55°, qui est du chlorure de butyle tertiaire $(CH_3)_3 . C . Cl$, éb. 52°, l'autre bouillant vers 115°, qui est de l'acétate d'isobutyle $(CH_3)_2 . CH . CH_2(C_2H_3O_2)$, éb. 116°.

On sait déjà que les dérivés éthyliques du triméthyl- et du triphényl-carbinol sous l'action du chlorure d'acétyle fournissent le dérivé chlorhydrique tertiaire $—\overset{|}{\underset{|}{C}}—Cl$ et l'acétate d'éthyle

$$\begin{matrix} H_3)_3 . C(OC_2H_5) \\ {}_3H_5)_3 . C(OC_2H_5) \end{matrix} + CH_3-COCl = \begin{matrix} (CH_3)_3 . CCl \\ (C_6H_5)_3 . CCl . \end{matrix} + CH_3—CO(OC_2H_5)$$

Pour terminer, je rapporterai encore deux expériences se rattachant à cet ordre d'idées, l'action des acides HCl

---

[1]) Zeitschrift für physikalische Chemie, t. I et t. II (1888).

et HBr gazeux sur un mélange équimoléculaire d'alcool méthylique $H_3C—OH$ et de tri-méthyl-carbinol $(H_3C)_3—C(OH)$, maintenu dans l'eau froide.

Pendant la saturation, le liquide se trouble et se sépare enfin en deux couches.

On a constaté que la couche surnageante se constitue exclusivement du dérivé haloïde tertiaire $(CH_3)_3 . CCl$, éb. 52°, et $(CH_3)_3 . CBr$, éb. 72°.

Quoique le fait fût aisé à prévoir, il n'était pas inutile de le constater, eu égard à la nature toute spéciale de l'alcool méthylique $H_3C—OH$, que l'on est habitué à regarder comme l'alcool „par excellence".

Je tiens à signaler dès à présent que le voisinage immédiat de composants carbonés renfermant des éléments négatifs, tels que —CN, —CHCl, CH_2Cl et $—CCl_3$, —CO(OH) et les dérivés éthérés correspondants, modifie profondément l'aptitude réactionnelle de —OH des alcools tertiaires, tout à la fois vis-à-vis de HCl et du chlorure d'acétyle $H_3C—COCl$. C'est ainsi que les systèmes

$$\begin{array}{cccc} HCCl_2 & CCl_3 & CN & CO(OC_2H_5) \\ | & | & | & | \\ C(OH) & C(OH) & C(OH) & C(OH) \end{array}$$

deviennent inertes en présence de HCl et sont transformés par le chlorure d'acétyle en acétates.

$$\begin{array}{ccc} HCCl_2 & CCl_3 & CN \\ | & | & | \\ C(O.CO.CH_3) & C(O.CO.CH_3) & C(O.CO.CH_3) \end{array}$$

Je m'occuperai de cet objet dans une communication ultérieure.

J'aime à constater, en terminant, pour l'en remercier, toute la part qui revient à mon assistant, M. Auguste de Wael, dans la partie expérimentale de ces recherches.

Les dérivés benzaliques des sucres et des glucosides,

PAR *M.M.* W. ALBERDA VAN EKENSTEIN ET J. J. BLANKSMA.

Lors de l'étude sur les dérivés formaliques des sucres, il avait été démontré qu'on obtient ces corps en traitant un mélange du sucre fondu et de trioxyméthylène par de l'acide sulfurique, ou phosphorique [1]). En continuant cette recherche l'un de nous avait trouvé qu'en remplaçant l'acide phosphorique, ou sulfurique, par le pentoxyde de phosphore on peut condenser aussi les sucres avec les aldéhydes aromatiques [2]). Nous avons maintenant complété et étendu cette recherche et donnons ci-dessous une description plus détaillée de nos expériences.

Condensation de l'aldéhyde benzoïque avec les pentoses.

Arabinose. Quatre grammes d'arabinose sont mélangés dans un mortier avec 6 gr. d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillé. On ajoute peu à peu environ 5 gr. de pentoxyde de phosphore, tout en agitant constamment la masse avec un pilon.

La masse étant devenue homogène, on la met de côté pendant une demi-heure et l'on dilue ensuite avec de l'eau

---

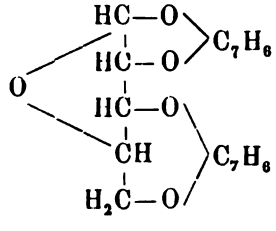
[1]) LOBRY DE BRUYN et ALBERDA VAN EKENSTEIN. Ce Rec. 22, 159.

[2]) Communication à l'académie des Sciences d'Amsterdam du 31 Déc. 1903.

glacée pour éviter l'élévation de la température [1]). La combinaison qui s'est formée se dépose sous forme de poudre cristalline peu soluble dans l'eau. On la purifie par recristallisation dans de l'alcool méthylique. Le rendement est de 30 à 40 %. Le corps obtenu, qui est le dibenzalarabinose, fond à 154°; $\alpha_D = + 26.8°$ (en solution méthylalcoolique de 0.4 %) sans multirotation. Il est peu soluble dans l'eau froide ou chaude, également peu soluble à froid dans l'alcool méthylique on éthylique, mais soluble à chaud. Ces solutions déposent par le refroidissement de beaux cristaux qui sont bien solubles dans l'éther, et très solubles dans le chloroforme. En le faisant bouillir avec de l'acide sulfurique dilué, le corps est hydrolysé, et on regagne le sucre et l'aldéhyde benzoïque; on sent l'odeur du benzaldéhyde et la solution réduit alors la liqueur Fehling à cause de la présence du sucre, tandis que le corps inaltéré ne la réduit pas. L'émulsine est sans action à la température de 35°.

Analyse: 0.1726 gr. ont donné 0.4370 gr. de CO_2 et 0.0907 gr. de H_2O.
Trouvé: C 69.05. H 5.83.
Calculé pour $C_{19}H_{18}O_5$: C 69.93, H 5.52.

On déduit des propriétés nommées que la constitution du corps est analogue à celle du dérivé formalique, et qu'on peut donc le représenter par la formule suivante:



La combinaison ne contient plus de groupe hydroxyle; il ne réagit pas avec l'anhydride acétique ou le chlorure de benzoyle. La détermination du

[1]) Tous les sucres ne réagissent pas d'une manière également facile avec les aldéhydes aromatiques. Quelquefois la réaction dure plus longtemps; on peut cependant contrôler son cours en diluant un peu du mélange sur un verre de montre avec de l'eau. Si la combinaison s'est formée, il se dépose un précipité cristallin, si non, on obtient des gouttelettes d'aldéhyde inaltéré.

nombre de groupes d'aldéhyde benzoïque est exécutée comme il suit.

On dissout 100 mgr. du dibenzalarabinose dans 2 c.c. d'alcool éthylique; à cette solution on ajoute 10 % d'acide sulfurique, puis un excès de phénylhydrazine et l'on fait bouillir pendant quelques minutes. La solution claire est diluée avec 40 c.c. d'eau; la phénylhydrazone du benzaldéhyde se dépose alors quantitativement; elle est essorée à la trompe et séchée de 105°—110°.

100 Mgr. de dibenzalarabinose ont donné 117 mgr. de benzaldéhyde-phénylhydrazone; calculé 120 mgr.

Xylose. Le dibenzalxylose est obtenu tout comme le dérivé de l'arabinose. Le rendement est de 25 %. Le corps fond à 130°, son α_D (en solution méthylalcoolique de 0.4 %) est $= + 37.5°$; il est peu soluble dans l'eau froide ou bouillante, et dans l'alcool éthylique et méthylique à froid, bien soluble à chaud dans ces dissolvants; ces solutions donnent après le refroidissement de très beaux cristaux. Le corps est très soluble dans le chloroforme; il ne réduit pas la liqueur Fehling; après ébullition avec de l'acide sulfurique dilué le pouvoir réducteur apparaît de nouveau.

Analyse: 0.194 gr. ont donné 0.4944 gr. de CO_2 et 0.0972 gr. de H_2O.
Trouvé: C 69.08, H 5.67.
Calculé pour $C_{19}H_{18}O_5$: C 69.93, H 5.52.

100 Mgr. ont donné 116 mgr. de la phénylhydrazone du benzaldéhyde, tandis qu'on calcule pour le dibenzalxylose 120 mgr.

Rhamnose. Le rhamnose fournit aussi par l'action de l'aldéhyde benzoïque et de l'anhydride phosphorique un produit cristallin, qui forme de beaux cristaux. Le rendement n'étant pas si grand que dans le cas de l'arabinose ou du xylose, il vaut mieux épuiser la solution diluée avec de l'essence de pétrole pour éliminer le benzaldéhyde inaltéré, et ensuite avec du chloroforme. Le chloroforme dissout facilement le dibenzalrhamnose, et après l'évaporation du dissolvant on recristallise le résidu dans de l'alcool

méthylique. Le corps obtenu ainsi forme de beaux cristaux incolores, pt. d. f. 128°; α_D (en solution méthylalcoolique) $= + 56.3°$. Il ne réduit pas la liqueur FÉHLING et n'est que difficilement hydrolysé par de l'acide sulfurique dilué.

Il a été démontré aussi que les dérivés dibenzaliques du xylose et du rhamnose ne réagissent pas avec l'anhydride acétique ou avec le chlorure de benzoyle, et qu'ils ne contiennent plus, par conséquent, de groupe hydroxyle.

Hexoses.

Les aldo- et cétohexoses réagissent aussi avec l'aldéhyde benzoïque sous l'action condensatrice du P_2O_5. La manière d'opérer est pareille à celle qui a été décrite ci-dessus; après avoir dilué avec de l'eau on épuise avec de l'essence de pétrole pour éliminer l'aldéhyde benzoïque inaltéré, et ensuite avec du chloroforme qui dissout facilement les dérivés benzaliques des sucres. Après évaporation du chloroforme on obtient des sirops visqueux, qui n'ont pas donné de cristaux. Le dosage de l'aldéhyde benzoïque indique, que les corps contiennent deux groupes de benzaldéhyde; il n'est pas improbable, qu'ils contiennent aussi un peu des dérivés monobenzaliques qui empêchent la cristallisation.

Le mannose, le glucose et le galactose ont fourni des produits dextrogyres, tandis que le fructose et le sorbose donnent des corps lévogyres. Les combinaisons se dissolvent difficilement dans l'eau ou dans l'alcool, très facilement dans le chloroforme. En les traitant avec de l'anhydride acétique on observe qu'un groupe acétyle est introduit. Ainsi p. e. le dibenzalsorbose donne un produit monoacétylé non cristallisé, qui a un pouvoir rotatoire plus lévogyre que la substance mère.

Nous n'avons pas réussi à obtenir des dérivés monobenzaliques analogues aux dérivés monoformaliques [1]), ou des dérivés comme les a préparés M. SCHIFF [2]).

---

[1]) Ce Rec. **22**, 159.

[2]) Ann. du Chem. **244**, 22.

Glucosides.

Les glucosides réagissent beaucoup plus facilement avec l'aldéhyde benzoïque que les sucres. On n'a qu'à chauffer les glucosides pendant quelques heures avec de l'aldéhyde benzoïque et ajouter un peu de sulfate de sodium anhydre, pour fixer l'eau qui se forme, et l'on obtient les dérivés benzaliques des glucosides, qui forment des corps bien cristallisés. Ils ne réduisent pas la liqueur Fehling, et sont dédoublés par l'action de l'acide sulfurique dilué.

α. Méthylglucoside. Quatre grammes du glucoside sont dissous dans 6 gr. d'aldéhyde benzoïque; à la solution on ajoute 2 gr. de sulfate de sodium anhydre. On chauffe pendant deux heures dans un bain d'huile à 145°, ensuite on refroidit, on élimine l'aldéhyde benzoïque avec de l'essence de pétrole et le glucoside et le sulfate de sodium avec de l'eau. Le résidu est recristallisé dans de l'eau bouillante. Le rendement est de 25 %.

Le corps obtenu est le monobenzal. α. méthylglucoside; il fond à 158°; α_D (en solution aqueuse de 0.4 %) = + 85°; il est peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool éthylique.

100 Mgr. ont donné 64 mgr. de la phénylhydrazone du benzaldéhyde, tandis qu'on calcule pour le monobenzal. α. méthylglucoside $C_{14}H_{18}O_6$ 69 mgr.

β. Méthylglucoside. Ce corps réagit comme l'α. méthylglucoside. Le monobenzal. β. méthylglucoside cristallise très facilement; il est peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool éthylique ou méthylique, surtout à chaud. Le pt. d. f. est de 194°; α_D (en solution méthylalcoolique de 1 %) = — 75°.

100 Mgr. ont donné 65 mgr. de la phénylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque. Calculé pour $C_{14}H_{18}O_6$ 69 mgr.

Les efforts pour dédoubler ce corps avec de l'émulsine, afin d'obtenir le benzalglucose, n'ont pas donné de résultat positif, on n'observe pas de réduction de la liqueur Fehling.

α. Méthylmannoside. En traitant ce corps avec de l'aldéhyde benzoïque tout comme les méthylglucosides, deux combinaisons prennent naissance, le mono- et le dibenzal. α. méthylmannoside. On peut séparer ces deux corps par de l'eau chaude, le dérivé monobenzalique étant bien soluble dans ce dissolvant, tandis que le dérivé dibenzalique y est peu soluble.

Le monobenzal. α. méthylmannoside fond à 110°; il est faiblement lévogyre, et fournit de très beaux cristaux qui se dissolvent dans l'alcool méthylique et éthylique, et très facilement dans le chloroforme et le benzène.

Le dibenzal. α. méthylmannoside fond à 178°; α_D (en solution chloroformique de 0.4 %) = — 5°.

100 Mgr. ont donné 102 mgr. de la phénylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque. Calculé pour $C_{21}H_{22}O_6$ 106 mgr.

Le corps est presque insoluble dans l'eau froide et chaude, très peu soluble dans d'alcool méthylique bouillant, et bien soluble dans le chloroforme ou le benzène.

L'α. méthylgalactoside fournit un dérivé monobenzalique, fondant à 152°; α_D = + 120.7° (en solution méthylalcoolique de 1 %), bien soluble dans l'alcool méthylique à chaud.

Salicine. Quatre grammes de salicine, 6 gr. d'aldéhyde benzoïque et 3 gr. de Na_2SO_4 anhydre sont chauffés pendant deux heures de 190°—200° dans un bain d'huile. Après le refroidissement on lave avec de l'essence de pétrole et ensuite avec de l'eau. Le résidu est recristallisé dans de l'alcool méthylique; on obtient des cristaux fondant à 187°; α_D = — 48.3° (en solution acétonique). Le corps est peu soluble dans l'eau, l'alcool méthylique ou éthylique et le chloroforme; bien soluble dans l'acétone. Il est dédoublé par le chauffage avec de l'acide sulfurique dilué; on sent l'odeur de l'aldéhyde benzoïque.

Le dosage de l'aldéhyde benzoïque démontre que le corps est la monobenzal-salicine.

Arbutine. Ce corps fut traité à 165° comme la salicine;

il fournit la monobenzal-arbutine, pt. d. f. 218°; $\alpha_D = -24.2°$ (en solution méthylalcoolique de 0.4 %); elle est peu soluble dans l'eau froide et bouillante, bien soluble à chaud dans l'alcool méthylique.

Dérivés de l'aldéhyde p. toluique.

Arabinose. On traite 4 gr. d'arabinose avec 6 c.c. d'aldéhyde p. toluique et 5 gr. de P_2O_5 pendant trois jours à la température ordinaire. Ensuite on lave avec de l'essence de pétrole, puis avec de l'eau et l'on recristallise le résidu dans de l'alcool méthylique. Le ditoluylarabinose, obtenu de cette manière, fond à 164°; $\alpha'_D = +2.9°$ (en solution chloroformique de 0.4 %). Le corps est très peu soluble dans l'eau froide et chaude, peu soluble dans l'alcool méthylique et très soluble dans le chloroforme; il ne réduit pas la liqueur Fehling, et est dédoublé par de l'acide sulfurique dilué. On sent alors l'odeur de l'aldéhyde toluique et le pouvoir réducteur apparaît de nouveau.

Xylose. Ce sucre fournit le ditoluylxylose, pt. d. f. 140°; $\alpha_D = +45.6°$ (solution acétonique), très peu soluble dans l'eau et les alcools méthylique et éthylique, bien soluble dans le benzène. Il est dédoublé difficilement par de l'acide sulfurique; le dosage des groupes toluyle étant donc difficile, nous avons déterminé le poids moléculaire par la dépression du point de congélation dans du benzène.

Trouvé: poids moléculaire 404; Calculé pour $C_{21}H_{22}O_5$: 354.

α. Méthylglucoside. 4 Gr. d'α. méthylglucoside, 6 gr. d'aldéhyde p. toluique et 2 gr. de Na_2SO_4 anhydre sont chauffés pendant deux heures à 175° dans un bain d'huile. On obtient alors le toluyl. α. méthylglucoside, pt. d. f. 178°; $\alpha_D = +83.2°$ (en solution méthylalcoolique). Le corps est bien soluble dans l'alcool méthylique et le chloroforme.

Le méthylmannoside donne un produit sirupeux; $\alpha_D = +29.5°$.

L'α. méthylgalactoside se condense avec l'aldéhyde

p. toluique, donnant naissance à un corps fondant à 116°; $\alpha_D = 142°$ (en solution méthylalcoolique de 0.4 %).

La salicine fournit un produit cristallin, pt. d. f. 144°; $\alpha_D = -16°$ (en solution méthylalcoolique de 0.4 %). Le corps est peu soluble dans de l'eau froide, bien soluble à chaud; il est dédoublé par de l'acide sulfurique dilué.

Aldéhyde cuminique.

β. Méthylglucoside. 4 Gr. de β. méthylglucoside, 6 gr. d'aldéhyde cuminique et 2 gr. de Na_2SO_4 sont chauffés à 205° pendant deux heures. Le produit obtenu fond à 124°; $\alpha_D = -34.8°$. Il est peu soluble dans l'eau, bien soluble dans le chloroforme.

Aldéhyde salicylique.

Nous n'avons pas réussi à condenser l'aldéhyde salicylique avec les sucres sous l'action condensatrice du P_2O_5. L'anhydrique phosphorique réagit facilement avec l'aldéhyde salicylique et engendre le disalicylaldéhyde, pt. d. f. 128° [1]), le sucre restant intact.

Cependant les glucosides qui se combinent plus facilement avec les aldéhydes se condensent bien avec l'aldéhyde salicylique.

α. Méthylglucoside. Quatre grammes d'α. méthylglucoside sont chauffés à 145° pendant deux heures avec 5 gr. d'aldéhyde salicylique et 2 gr. de Na_2SO_4.

Après le chauffage on lave avec de l'essence de pétrole ensuite avec de l'eau et l'on recristallise le résidu dans de l'eau chaude. On obtient après le refroidissement des cristaux incolores, pt. d. f. 182°; $\alpha_D = +91.2°$ (en solution aqueuse de 0.4 %). Le corps se dissout dans l'eau froide et plus facilement dans l'eau chaude; il est bien soluble dans l'alcool méthylique et peu soluble dans le chloroforme.

---

[1]) Beilstein, Handbuch, Tome III, p. 78.

Le dosage de l'aldéhyde salicylique démontre que le corps contient une molécule d'aldéhyde.

Salicine. Ce corps donne une combinaison avec l'aldéhyde salicylique par chauffage à 190° pendant 2 heures. Le produit obtenu fond à 163°; $\alpha_D = -32°$ (en solution méthylalcoolique). Il est bien soluble dans l'eau chaude, et se dédouble par chauffage avec de l'acide sulfurique dilué.

Il a été démontré encore que les alcools (p. e. la mannite, la dulcite, l'adonite, etc.) réagissent avec l'aldéhyde benzoïque sous l'action condensatrice du P_2O_5; on obtient les mêmes corps qui ont été préparés déjà au moyen de l'acide sulfurique ou chlorhydrique comme agents condensateurs [1]). Les dérivés formaliques des sucres sont obtenus de même en traitant ceux-ci par du trioxyméthylène et du P_2O_5; cependant le rendement n'est pas plus grand que si l'on emploie l'acide sulfurique.

Résumé. Il a été démontré que les sucres se condensent avec les aldéhydes aromatiques (aldéhyde benzoïque, toluique, cuminique) par l'action condensatrice du P_2O_5. Les glucosides (artificiels ou naturels) réagissent plus facilement avec les aldéhydes aromatiques; ils se combinent en les chauffant ensemble (ou avec addition d'un peu de Na_2SO_4 pour fixer l'eau); tous les dérivés sont dédoublés par les acides dilués.

Amsterdam, Janvier 1906.

Lab. du Ministère des Finances.

---

[1]) Ce Rec. **18**, 150; **19**, 178.

Dérivés benzaliques et toluiques des oxyacides,

PAR *M.M.* W. ALBERDA v. EKENSTEIN ET J. J. BLANKSMA.

Antérieurement [1]) il avait été démontré, que les oxyacides réagissent avec le formaldéhyde ou le trioxyméthylène.

Or l'un de nous ayant trouvé qu'on peut employer avec avantage le P_2O_5 pour obtenir les dérivés benzaliques et toluiques des sucres [2]), nous avons appliqué aussi cette méthode d'opérer pour condenser e. a. les acides tartriques et l'acide citrique avec les aldéhydes aromatiques.

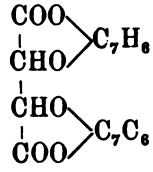
Acide d. tartrique. 25 Grammes d'acide d. tartrique et 15 c.c. d'aldéhyde benzoïque sont chauffés sur un bain-marie de 60°—70°; on ajoute peu à peu de l'anhydrique phosphorique et l'on chauffe la masse encore pendant une demi-heure. Ensuite on dilue avec de l'eau; il se dépose un produit cristallin qui est essoré à la trompe. Recristallisé dans de l'alcool méthylique il forme de longues aiguilles incolores, pt. d. f. 145°; $\alpha_D = + 128°$ (en solution méthyl-alcoolique). Le corps est peu soluble dans l'eau, bien soluble dans l'alcool éthylique à chaud, et dans le chloroforme et le benzène à froid.

---

[1]) LOBRY DE BRUYN et ALBERDA VAN EKENSTEIN. Ce Rec. **20**, 331.

[2]) Compte rendu de l'académie des sciences d'Amsterdam du 31 Déc. 1903.

100 Mgr. ont donné par le chauffage avec de l'acide sulfurique dilué et de la phénylhydrazine 111 mgr. de la phénylhydrazone du benzaldéhyde, tandis qu'on calcule pour l'acide dibenzaltartrique



120 mgr.

L'aldéhyde p. toluique se combine aussi facilement avec l'acide tartrique, et fournit une combinaison cristallisante, plus belle que celle du benzaldéhyde. La manière d'opérer est comme dans le cas décrit ci-dessus: acide tartrique (10 gr.), aldéhyde p. toluique (5 gr.) et P_2O_5 ($\pm$ 10 gr.), chauffés au bain-marie pendant quelques minutes, juqu'à ce qu'un échantillon donne un précipité cristallin dans l'eau. — Le corps obtenu est recristallisé dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène; les beaux cristaux fondent à 177°; $\alpha_D = +$ 107° en solution méthylalcoolique; il est peu soluble dans l'eau froide et chaude et dans l'alcool méthylique à froid, bien soluble dans le benzène, le chloroforme et l'acétone. Le corps se dédouble partiellement après quelques semaines, on sent alors l'odeur de l'aldéhyde toluique.

L'acide l. tartrique donne le même résultat; le pt. d. f. de la combinaison est de 166°; $\alpha_D = -$ 85.8°. Il est probable que l'acide l. tartrique n'était pas parfaitement pur.

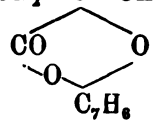
L'acide tartrique racémique se combine lentement avec de l'aldéhyde p. toluique. La combinaison qui est obtenue ainsi, mais qui peut être préparée plus facilement en recristallisant un mélange de parties égales des dérivés d et l en solution méthylique, fond à 152°. — Notre effort pour déterminer la courbe de fusion, pour démontrer la nature racémique de la combinaison inactive, a échoué [1]); le corps se décompose un peu au-dessus du point de fusion.

---

[1]) Voir Ringer. Ce Rec. **21**, 374.

Nous n'avons pas encore réussi à isoler les acides monobenzaltartriques, ni les sels de ces combinaisons. Ces corps auront sans doute des propriétés analogues à celles des dérivés monoformaliques [1]).

Acide citrique. L'acide citrique se combine aussi avec l'aldéhyde benzoïque sous l'action du P_2O_5. Nous avons donné à la combinaison la formule suivante: $HOOCCH_2—C—CH_2COOH$ en analogie avec le dérivé for-



malique [2]). Le corps obtenu est recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole; il fond à 178°. Trouvé par titrage pour le poids moléculaire 273; calculé 280.

Le sels de Na et K ne cristallisent pas, ceux de Ca en Ba sont très peu solubles dans l'eau.

100 Mgr. ont donné 68 mgr. de benzalphénylhydrazone, tandis qu'on calcule 70 mgr.

Il a été démontré encore que quelques autres oxyacides (acide saccharique, isosaccharique, gulonique [3])) se combinent de même avec l'aldéhyde benzoïque sous l'action du P_2O_5. Nous avons l'intention de continuer les recherches décrites dans ces deux mémoires.

Nous tenons à apporter nos remercîments à M.M. VAN DE KASTEELE et VAN DER GRONDEN pour leur habile concours.

Amsterdam, Janvier 1906.

Lab. du Ministère des Finances.

---

[1]) Ce Rec. **21**, 314.
[2]) Ce Rec. **20**, 338.
[3]) Ce Rec. **18**, 150; **19**, 178.

Nitration du nitro-métaxylène symétrique [1]),

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

En traitant le dinitrophénol sym. ou la dinitrométhylaniline sym. par de l'acide nitrique (p.s. 1,52) et de l'acide sulfurique, on obtient le pentanitrophénol ou la pentanitrophénylméthylnitramine [2]). La présence des deux groupes nitro en position méta par rapport aux groupes OH ou $AzHCH_3$ n'empêche pas l'introduction de trois autres groupes nitro sur les places ortho et para dans le noyau benzénique. Le dinitranisol et le dinitrophénétol sym. fournissent par nitration le tétranitranisol et le tétranitrophénétol [3]), l'atome d'hydrogène qui se trouve en position para par rapport au groupe oxyalkyle n'étant pas remplacé par un groupe nitro. Puisque le groupe méthyle se comporte sous quelques rapports d'une manière analogue aux groupes OH et AzH_2 ou $AzHCH_3$, il me parut important d'étudier la conduite du dinitrotoluène sym. pendant la nitration, pour examiner dans ce cas l'influence exercée par les groupes AzO_2 en position méta par rapport au groupe CH_3.

Le dinitrotoluène sym., préparé suivant les indications de BEILSTEIN et KUHLBERG [4]), fut traité avec de l'acide

---

[1]) Voir la communication à l'Acad. des Sciences d'Amsterdam du 27 Mai 1905.

[2]) Ce Rec. **21**, 254.

[3]) Ce Rec. **23**, 111; **24**, 40.

[4]) Ann. der Chem. **158**, 341.

nitrique de 1,52 et de l'acide sulfurique. Après deux heures de chauffage au bain-marie, la solution fut versée dans l'eau. Le précipité qui se forme est le corps inaltéré, ce qui fut prouvé par le pt. d. f. et par l'analyse (dosage de l'Az). La présence des deux groupes nitro, en position méta par rapport au groupe CH_3, empêche donc l'introduction d'autres groupes nitro dans le noyau sur les places 2, 4 et 6.

Cependant, en remplaçant un des groupes nitro dans le dinitrotoluène sym. par un atome de brome, on obtient un corps qui peut bien être nitré.

Le 3-bromo-5-nitrotoluène [1]) fournit par l'action de l'acide nitrique (1.52) et de l'acide sulfurique un mélange de trois trinitrobromotoluènes. Je n'ai cependant pas réussi à obtenir ces corps à l'état de pureté parfaite et à en déterminer la constitution, la séparation des isomères n'étant pas facile.

Je me suis donc posé d'abord la question, quel est le résultat qu'on obtient par la nitration du nitro-métaxylène symétrique? On sait que le m-xylène fournit facilement par l'action des acides nitrique et sulfurique le 2-4-6-trinitro-m-xylène.

Or, le 5-nitro-m-xylène contenant un groupe nitro en position méta par rapport aux groupes CH_3, il ne serait pas impossible que ce groupe n'empêche pas l'introduction de trois autres groupes nitro sur les places 2,4 et 6 (tout comme dans le cas du dinitrophénol sym. et de la dinitro-méthylaniline sym.), et que l'on obtienne ainsi le tétra-nitro-m-xylène. Cependant la nitration du m-nitrotoluène [2]) et du dinitroxylène sym., mentionnée ci-dessus, feraient présumer que tout au plus trois groupes nitro seraient introduits dans le noyau.

Le nitro-m-xylène sym. fut préparé suivant les indications de Wroblewski [3]). Récemment M. Willgerodt [4]) a donné

---

[1]) Wroblewski. Ann. der Chem. **192**, 203.

[2]) Hepp. Ann. der Chem. **215**, 366.

[3]) Ann. der Chem. **207**, 94.

[4]) Ber. **38**, 1473.

une description plus détaillée de la préparation de ce corps. Il a trouvé les points de fusion un peu plus bas que Wroblewski; tandis que j'ai trouvé les mêmes pts. d. f. que ce dernier.

Voici comment j'ai opéré.

Dix grammes d'acétxylidide 1.3.4 ont été introduits peu à peu dans un mélange de 12 c.c. d'acide nitrique de 1.52 et 2 c.c. de 1.44, refroidi dans de la glace. On obtient une solution claire, qui est versée après dix minutes dans de l'eau glacée. Le précipité est recristallisé dans de l'alcool; on obtient des cristaux jaunes, pt. d. f. 180°, de nitroacétxylidide $C_6H_2(\underset{1\ 3}{CH_3})_2 . \underset{5}{AzO_2} . \underset{4}{AzH} . COCH_3$. Ce corps est chauffé pendant trois heures au bain-marie avec 10 c.c. d'acide sulfurique pour éliminer le groupe acétyle. La nitroxylidine qu'on obtient ainsi est purifiée par un courant de vapeur d'eau et fond à 76°.

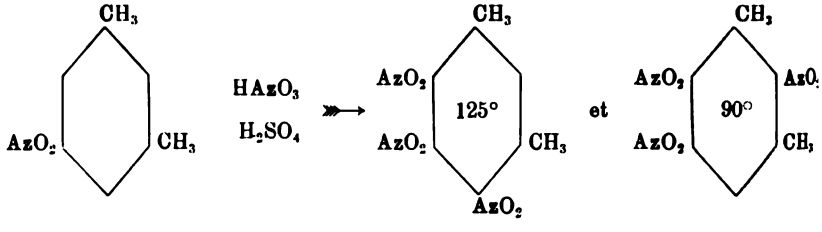
Pour éliminer le groupe AzH_2 de ce corps j'ai opéré comme il suit.

Quatre grammes du corps sont traités avec 6 c.c. d'acide chlorhydrique de 28 %; ce mélange est refroidi dans de la glace, et traité avec 2 gr. de nitrite de soude dissous dans un peu d'eau. On obtient une solution parfaitement claire; cette solution est versée dans un flacon, contenant 100 c.c. d'alcool éthylique bouillant de 96 %. La solution se colore d'abord en bleu, ensuite elle devient jaune et dépose du NaCl. Après une demi-heure de chauffage on distille l'alcool; le résidu est versé dans de l'eau. On obtient une masse cristalline, qui est purifiée par la distillation avec de la vapeur d'eau. Le nitro-m-xylène obtenu ainsi fond à 74°; rendement 2 grammes.

Deux grammes de nitro-m-xylène sym. sont dissous dans 10 c.c. d'acide nitrique de 1.52; ensuite on ajoute 10 c.c. d'acide sulfurique. La solution s'échauffe, bientôt elle se trouble, et après quelques minutes une huile surnage le

mélange des acides. On chauffe encore pendant 20 minutes au bain-marie et l'on refroidit ensuite par un courant d'eau; il se dépose dans la solution une masse compacte de longs cristaux incolores. Ces cristaux sont essorés à la trompe sur un tampon de laine de verre, lavés avec de l'eau et recristallisés dans de l'alcool éthyliquc; on obtient ainsi de beaux cristaux incolores, pt.d.f. 125°. Le mélange des acides nitrique et sulfurique qui a déposé ces cristaux est versé dans l'eau; il se forme un dépôt floconneux, qui fournit par recristallisation dans de l'alcool deux sortes de cristaux, des aiguilles fondant à 125°, et des cristaux en forme de rhombes fondant à 90°. Ces cristaux sont séparés par recristallisation dans de l'alcool; ainsi 2 grammes du 5-nitro-m-xylène ont donné environ 2 grammes du corps fondant à 125° et 500 mg. du corps fondant à 90°.

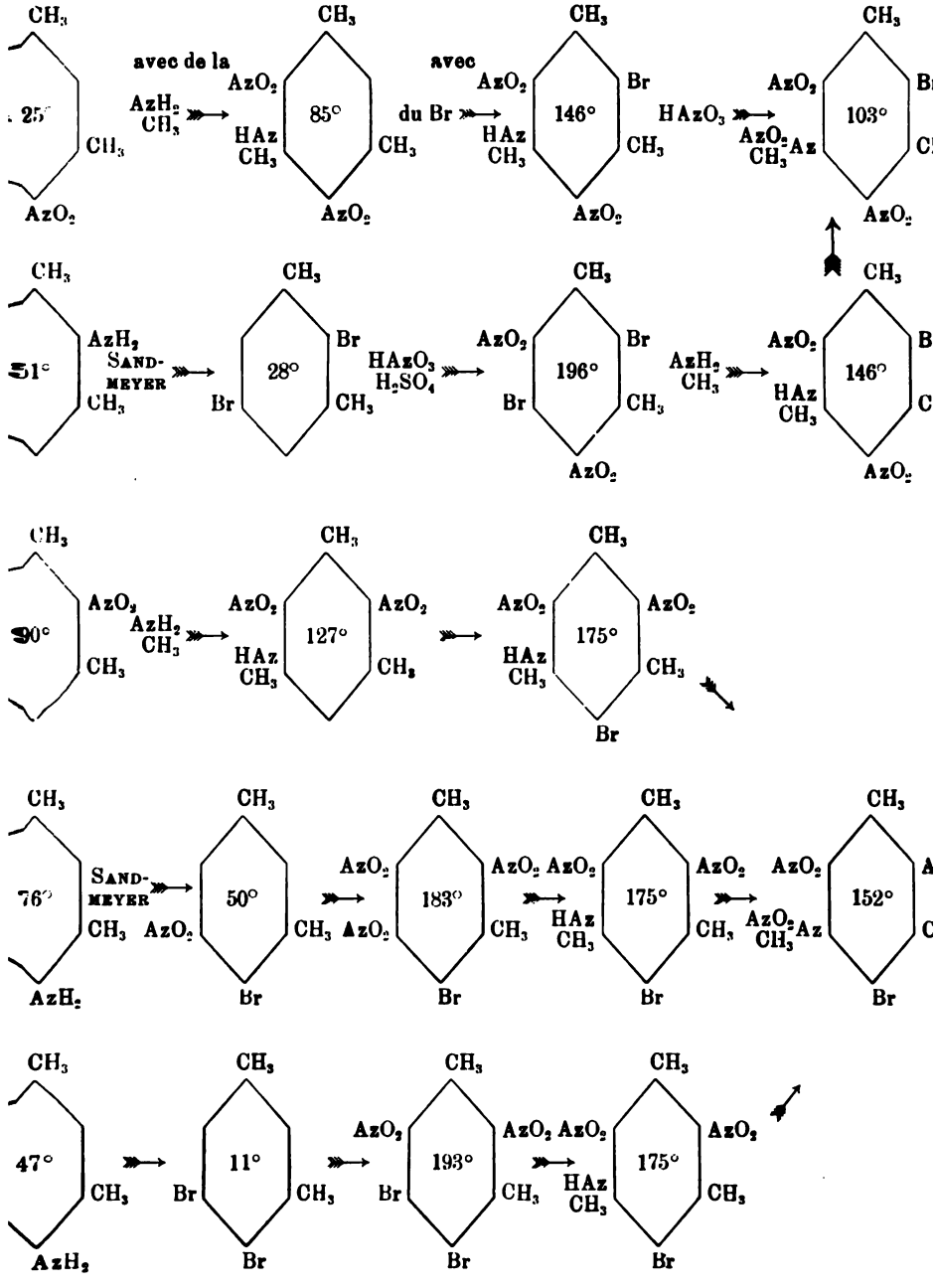
L'analyse démontre que les deux corps ont la constitution du trinitroxylène. Or, dans le trinitroxylène, pt. d. f. 182°, obtenu par nitration du m-xylène, les groupes nitro sont entrés dans les positions 2,4 et 6. Les deux corps obtenus maintenant sont donc les deux trinitro-m-xylènes inconnus jusqu'ici.



Analyse du trinitro-m-xylène, pt.d.f. 125°:
0.102 gr. ont donné 15.2 c. c. d'Az à 10° et 765 m.m.
Trouvé: Az 17.9. Calculé pour $C_8H_7O_6Az_3$: 17.4.

Analyse du trinitro-m-xylène, pt.d.f. 90°:
0.1084 gr. ont donné 16.5 c. c. d'Az à 19° et 766 m.m.
Trouvé: Az 17.6. Calculé pour $C_8H_7O_6Az_3$: 17.4.

La constitution des deux corps fut déterminée d'après le schème suivant:


avec de la
avec
du Br
HAzO3
SAND-MEYER
H2SO4
85°
146°
103°
28°
196°
146°
127°
175°
50°
183°
175°
152°
11°
193°
175°

Il était probable d'avance que tous les deux trinitro-m-xylènes obtenus contiendraient un groupe nitro mobile, car ces groupes entrent sur les places ortho ou para par rapport au groupe nitro qui était déjà présent dans le noyau. L'expérience a démontré qu'il en est ainsi.

Le trinitro-m-xylène, pt. d. f. 125°, fut chauffé pendant une heure au bain-marie avec de la méthylamine en solution alcoolique. La solution se teint bientôt en jaune; on peut démontrer alors la formation de nitrite; l'alcool ayant été évaporé partiellement après le chauffage, il se dépose une huile qui se solidifie bientôt et qui fournit par recristallisation dans de l'alcool des cristaux jaunes, pt. d. f. 85°, de 4-6-dinitro-5-méthylamino-m-xylène.

Ce corps donne par l'action de l'acide nitrique de 1.52 la trinitro-xylylméthylnitramine, pt. d. f. 181° [1]).

Le 5-méthylamino-4-6-dinitro-m-xylène fournit par l'action du brome en solution acétique le 5-méthylamino-2-bromo-4-6-dinitroxylène. Après avoir ajouté la quantité calculée de brome, on dilue l'acide acétique avec de l'eau, et l'on recristallise le dépôt floconneux, qui se forme, dans de l'alcool. On obtient ainsi de longues aiguilles jaune-rouge, pt. d. f. 146°.

Analyse: 0.103 gr. ont donné 0.065 gr. d'AgBr.
Trouvé Br: 26.7; Calculé pour $C_9H_{10}O_4Az_3Br$: 26.3.

Ce corps fut dissous dans de l'acide nitrique de 1.52. Il se dissout directement; on chauffe un moment au bain-marie, refroidit ensuite et ajoute goutte à goutte de l'eau. Il se dépose des cristaux incolores, pt. d. f. 103°, qui sont la 2-bromo-4-6 dinitro-m-xylyl-méthylnitramine. Les réactions exécutées sont indiquées par la première ligne du schème.

La constitution des corps obtenus a été démontrée par les réactions, indiquées par la deuxième ligne du schème.

La m. xylidine vicinale, $C_6H_3(CH_3)_2AzH_2$ 1 . 3 . 2, prove-

---

[1]) Ce Rec. 21, 331.

nant de la fabrique de produits chimiques de THANN et de MÜHLHOUSE, fut transformée en 5-bromo-2-amido-m-xylène suivant les indications de M. NÖLTING [1]).

Ce corps est transformé d'après la méthode de SANDMEYER en 2-5-dibromo-m-xylène en opérant de la manière suivante. Quatre grammes de 5-bromo-m-xylidine vicinale sont diazotés en solution bromhydrique avec 1.4 gr. de nitrite de soude; cette solution est versée dans une solution bouillante de 3 grammes de bromure de cuivre dans 15 c.c. d'acide bromhydrique (p. s. 1.49). Après une demi-heure de chauffage au bain-marie, on refroidit et verse la solution dans de l'eau. Il se dépose une huile qui se solidifie bientôt. Cette masse est distillée dans de la vapeur d'eau; on obtient ainsi de beaux cristaux incolores du 2-5-dibromo-m-xylène, pt. d. f. 28°.

Analyse: 0.1204 gr. ont donné 0.170 gr. d'AgBr.
Trouvé Br: 60.0; Calculé pour $C_8H_8Br_2$: 60.6.

Le 2-5-bromo-m-xylène est facilement transformé par l'action de l'acide nitrique de 1.52, ou encore plus facilement par un mélange d'acide nitrique (1.52) et d'acide sulfurique, en 2-5-dibromo-4-6-dinitro-m-xylène. On dissout le 2-5-dibromo-m-xylène dans de l'acide nitrique de 1.52 et l'on ajoute de l'acide sulfurique; il se dépose directement une masse cristalline incolore; on verse cette masse dans de l'eau et recristallise le précipité dans de l'alcool éthylique. On obtient ainsi des cristaux incolores, pt. d. f. 196°, peu solubles dans l'alcool éthylique, qui sont le 2-5-dibromo-4-6-dinitro-m-xylène.

Analyse: 0.118 gr. ont donné 0.126 gr. d'AgBr.
Trouvé Br: 45.4; Calculé pour $C_8H_6O_4Az_2Br_2$: 45.2.

Le 2-5-dibromo-4-6-dinitro-m-xylène fut chauffé en tube scellé pendant deux heures en solution alcoolique à 170° avec la quantité calculée de méthylamine.

---

[1]) NÖLTING, BRAUN et THESMAR. Ber. 34, 2262. E. FISCHER et WINDHAUS. Ber. 33, 1974.

Après le refroidissement on trouve le tube rempli de cristaux rouge jaune, pt. d. f. 146°, qui sont le 5-méthylamino 2-bromo-4-6 dinitro-m-xylène.

Analyse: 0.115 gr. ont donné 0.0722 gr. d'AgBr.
Trouvé Br: 26.7; Calculé pour $C_9H_{10}O_4Az_3Br$.: 26 3.

Ce corps fournit par l'action de l'acide nitrique le 2-bromo-4-6-dinitro-5-méthylnitramido-m-xylène, pt. de f. 103°.

Analyse: 0.100 gr. ont donné 0.054 gr. d'AgBr.
Trouvé Br: 22.8; Calculé pour $C_9H_9O_6Az_4Br$: 22.9.

On voit donc par ces réactions que le trinitro-m-xylène, pt. d. f. 125°, fournit par l'action de la méthylamine et ensuite par celle du brome le même corps que le 2-5-dibromo-4-6-dinitro m-xylène; il s'en suit que le premier corps est le 4-5-6-trinitro-m-xylène (Ligne 2 du schème). Cependant au commencement de la recherche je n'avais pas encore de la m-xylidine vicinale à ma disposition, et j'ai donc tâché d'abord de déterminer la constitution d'une autre manière en partant du trinitro-m-xylène, pt. d. f. 90°. Le trinitro-m-xylène, pt. d. f. 90°, fut traité en solution alcoolique avec de la méthylamine, tout comme le trinitro-m-xylène, pt. d. f. 125°. On obtient ainsi des cristaux rouge-jaune, pt. d. f. 127°, étant le 5-méthylamino-2-6-dinitro-m-xylène. Ce corps fournit par l'action du brome en solution acétique le 5-méthylamino-4-bromo-2-6-dinitro-m-xylène, pt. d. f. 175°; ce corps est transformé par de l'acide nitrique de 1.52 en 5-méthylnitramido-4-bromo-2-6-dinitro-m xylène, pt. d. f 152° (voir schème ligne 3).

Le 5-méthylamino-2-6 dinitro-m-xylène fournit facilement par l'action de l'acide nitrique de 1.52 le 5-méthylnitramido-2-4-6-trinitro-m-xylène, pt. d. f. 181°.

Pour déterminer la constitution des corps obtenus j'ai opéré suivant la quatrième ligne du schème.

Le 5-nitro-4-amido-m-xylène fut traité en solution bromhydrique avec la quantité calculée de nitrite de sodium. On obtient une solution jaune, qui est versée dans une solution bouillante de bromure de cuivre dans de l'acide bromhydrique.

Après une demi-heure de chauffage on refroidit et dilue avec de l'eau. Les cristaux qui se déposent sont purifiés par entraînement avec de la vapeur d'eau. On obtient alors des cristaux incolores, pt. d. f. 56°, qui sont le 4-bromo-5-nitro-m-xylène.

Ce corps est chauffé pendant 15 minutes au bain-marie avec un mélange d'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique. Il se forme sur le mélange d'acides une couche huileuse, qui se solidifie après le refroidissement. La masse solide est versée dans l'eau et recristallisée dans l'alcool éthylique, dans lequel le corps est peu soluble; on obtient le 4-bromo-2-5-6-trinitro-m-xylène, pt. d. f. 183°.

Analyse: 0.110 gr. ont donné 12.8 c. c. d'Az à 13° et 768 m.m.
Trouvé Az: 13.5; Calculé pour $C_8H_6O_6Az_3Br$: 13.1.

Le 4-bromo-2-5-6-trinitro-m-xylène est transformé par l'action de la méthylamine en solution alcoolique au bain-marie dans le 5-méthylamino-4-bromo-2-6-dinitro-m-xylène, formant des cristaux jaunes, pt. d. f. 175°.

Ces cristaux sont transformés facilement par l'action de l'acide nitrique de 1.52 dans le 5-méthylnitramido-4-bromo-2-6-dinitro-m-xylène, pt d. f. 152°.

Le même résultat fut obtenu en opérant suivant la cinquième ligne du schème.

Le 5-bromo-4-amido-m-xylène [1]) fut transformé d'après Sandmeyer en 4-5-dibromo-m-xylène.

3.3 Gr. de 5-bromo-4-amido-m-xylène sont dissous dans 6 c. c. d'acide bromhydrique de 45 %; on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'il se forme une masse cristalline. On refroidit

---

[1]) E. Fischer et Windhaus. Ber. 33, 1971.

par de la glace et l'on ajoute 1.5 gr. de nitrite de sodium. Le dépôt cristallin se dissout; ensuite on verse la solution dans une solution bouillante de 1.5 gr. de bromure de cuivre dans 10 c. c. d'acide bromhydrique de 1.49. Après avoir chauffé pendant 15 minutes au bain-marie, on refroidit le liquide et on dilue avec de l'eau. Il se dépose une huile qui est purifiée par distillation avec de la vapeur d'eau. Le distillat est épuisé avec de l'éther qui est séché sur des fragments de potasse. Après avoir chassé l'éther on obtient une huile qui bout à 256° et se solidifie dans de la glace; le pt. d. f. est de 11°. Ce corps qui est le 4-5-dibromo-m-xylène est dissous dans de l'acide nitrique de 1.52; on ajoute ensuite de l'acide sulfurique.

On obtient directement de petits cristaux incolores du 4-5-dibromo-2-6-dinitro-m-xylène, qui fondent à 193° après recristallisation dans de l'alcool.

En chauffant le 4-5-dibromo-2-6-dinitro-m-xylène avec de la méthylamine en solution alcoolique pendant deux heures à 170°, on obtient après le refroidissement des cristaux jaunes, pt. d. f. 176°, qui sont le 5-méthylamino 4-bromo-2-6-dinitro-m-xylène. Ce corps est transformé de même facilement par l'action de l'acide nitrique de 1.52 en 5-méthylnitramido-4-bromo-2-6-dinitro-m-xylène, pt. d. f. 152° (ligne 5 du schème).

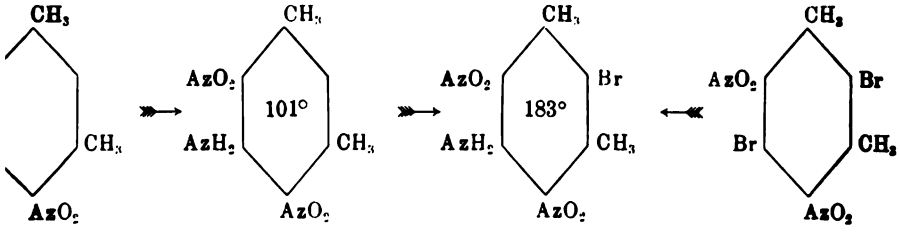
Analyse: 0.1532 gr. ont donné 0.082 gr. d'AgBr.
Trouvé Br: 22.7; Calculé pour $C_9H_9O_6Az_3Br$: 22.9.

Ayant déterminé la constitution des deux trinitro-m-xylènes obtenus, j'ai étudié aussi l'action de quelques réactifs sur ces corps.

Il avait été démontré que les trinitro-m-xylènes 2 . 5 . 6 et 4 . 5 . 6 contiennent un groupe nitro mobile. Cependant la mobilité de ce groupe nitro a été diminuée par la présence

de deux groupes méthyle. On sait que dans le 1-2-4-trinitrobenzène le groupe nitro 1 est remplacé par OH ou OCH_3 par le chauffage avec de l'eau ou de l'alcool méthylique [1]). Cependant, en chauffant le trinitro-m-xylène 4.5.6 avec de l'eau ou avec de l'alcool méthylique à 160° pendant deux heures, le corps reste inaltéré, et l'on n'observe pas la formation de nitrite. Je n'ai pas réussi non plus à remplacer le groupe nitro mobile par OH ou OCH_3 en chauffant le trinitro-m-xylène avec de l'alcali caustique ou du méthylate de sodium; on observe bien la formation de nitrite, cependant on n'obtient qu'une masse résineuse (probablement par l'action oxydante des groupes nitro sur les groupes CH_3).

En chauffant le 4-5-6-trinitro-m-xylène avec de l'ammoniaque alcoolique pendant deux heures en tube scellé à 110°, on obtient après le refroidissement des cristaux jaunes, pt.d.f. 101°, de la 4-6-dinitro-xylidine symétrique. En traitant ce corps en solution acétique avec la quantité calculée de brome, on obtient facilement la 2-bromo-4-6-dinitro-m-xylidine symétrique, pt.d.f. 183°. Ce corps forme de beaux cristaux jaunes; il est obtenu aussi en chauffant le 2-5-dibromo-4-6-dinitro-m-xylène avec de l'ammoniaque à 150° pendant deux heures.



Analyse: 0.1280 gr. ont donné 0.0802 gr. d'AgBr.
Trouvé Br: 26.5 Calculé pour $C_8H_3O_4Az_3Br$: 27.5.

Le 2-5-6-trinitro-m-xylène se comporte tout à fait comme son isomère le 4-5-6-trinitro-m-xylène. Il fournit facilement

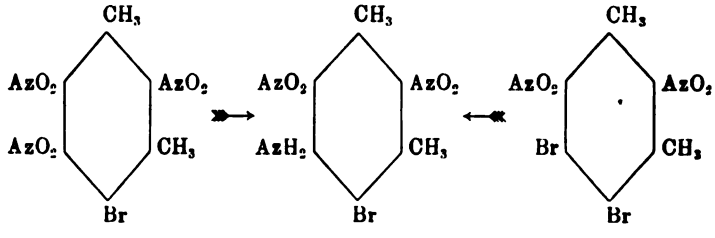
---

[1]) Lobry de Bruyn. Ce Rec. 9, 184.

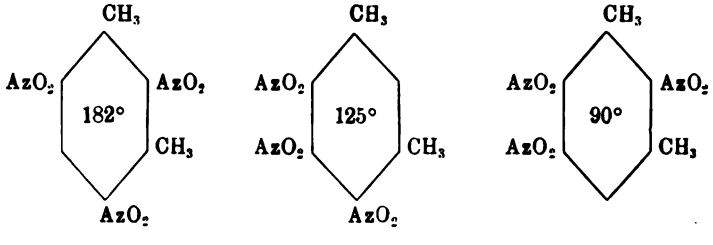
par l'action de l'ammoniaque alcoolique en tube scellé la 2-6-dinitro-xylidine sym., pt.d.f. 94°.

Le corps est transformé par l'action du brome en solution acétique en 4-bromo-2-6-dinitro-m-xylidine sym., pt.d.f. 186°.

On obtient ce corps aussi en chauffant le 4-bromo-2-5-6-trinitro-m-xylène ou le 4-5-dibromo-2-6-dinitro-m-xylène avec de l'ammoniaque alcoolique en tube scellé. Dans le 4-bromo-2-5-6-trinitro-m-xylène le groupe nitro 5 est déjà remplacé en chauffant ce corps avec de l'ammoniaque alcoolique dans un bain-marie pendant deux heures. Cependant pour remplacer le brome placé sur 5 dans le 4-5-dibromo-2-6-dinitro-m-xylène, il faut chauffer ce corps pendant deux heures à 180° avec de l'ammoniaque alcoolique. On voit donc de nouveau qu'un groupe nitro, qui se trouve sous l'influence de deux groupes nitro placés en position ortho et para, est remplacé plus facilement par un autre groupe qu'un atome de brome.



En comparant les pts.d.f. des trois trinitro-m-xylènes



on voit qu'il sont d'autant plus élevés, que les groupes nitro sont placés plus symétriquement dans le noyau benzénique. Cela est d'accord avec le phénomène, qu'ordinaire-

ment le pt.d.f. d'un corps est plus élevé à mesure que la molécule est constituée plus symétriquement.

Aussi la solubilité des trinitro-m-xylènes diminue à mesure que le point de fusion s'élève, ce qui est d'accord avec la règle de CARNELLEY et THOMSON [1]).

100 c. c. d'alcool éthylique absolu dissolvent à 20° 0.039 gr. de trinitro-m-xylène, pt.d.f. 182°.

100 c. c. d'alcool éthylique absolu dissolvent à 20° 1.205 gr. de trinitro-m-xylène. pt.d.f. 125°.

100 c. c. d'alcool éthylique absolu dissolvent à 20° 1.980 gr. de trinitro-m-xylène, pt.d.f. 90°.

En préparant les trinitro-m-xylènes on voit que le trinitro-m-xylène 2-4-6, pt.d.f. 182°, est très peu soluble dans un mélange des acides nitrique et sulfurique, même à chaud; le corps se dépose en chauffant le m-xylène au bain-marie avec de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique. Le 4-5-6-trinitro-m-xylène est plus soluble; il se dissout au bain-marie dans le mélange des acides nitrique et sulfurique; par le refroidissement il se dépose pour la plus grande partie de la solution, tandis que le trinitro-m-xylène-2-5-6, qui est le plus soluble, reste dans la solution; cette différence de solubilité m'a servi pour séparer les derniers deux trinitro-xylènes.

Le trinitro-m-xylène-4-5-6 a été préparé encore d'une manière spéciale en partant du 4-iodo-5-nitro-m-xylène.

Il avait été démontré que le 4-bromo-5-nitro-m-xylène fournit par l'action de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique le 4-bromo-2-5-6-trinitro-m-xylène.

Cependant, en traitant le 4-iodo-5-nitro-m-xylène avec de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique, l'iode est éliminé du noyau et remplacé par un groupe AzO_2.

Le 4-iodo-5-nitro-m-xylène fut préparé en diazotant 700 mg. de 5-nitro-m-xylidine en solution chlorhydrique avec 300 mg. de $NaAzO_2$. On ajoute à la solution claire une solution de 2.5 gr. de KI dans 10 c. c. d'eau. La solution dépose

---

[1]) Journ. Chem Soc. 53, 782. LOBRY DE BRUYN. Ce Rec. 13, 116.

des flocons bruns; après avoir séjournée à la température ordinaire pendant une demi-heure elle est chauffée encore pendant un quart d'heure au bain-marie. Il se dépose une huile qui se solidifie à la température ordinaire et fournit par recristallisation dans de l'alcool éthylique des cristaux jaune-clair, pt.d.f. 105°, du 4-iodo-5-nitro-m-xylène. En chauffant ce corps pendant dix minutes avec un mélange d'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique, on obtient, en versant cette solution dans l'eau, un dépôt de cristaux incolores, mélangés de cristaux bruns. Ils sont essorés à la trompe, et les cristaux bruns, qui sont de l'iode, sont éliminés par le lavage avec une solution aqueuse de KI. Le résidu est recristallisé dans de l'alcool éthylique; on obtient des cristaux incolores, pt.d.f. 125°, qui sont le 4-5-6-trinitro-m-xylène, ce qui est démontré par le chauffage avec de l'ammoniaque ou de la méthylamine en solution alcoolique. On obtient alors les mêmes corps qui ont été décrits déjà plus haut (pg. 170). Ayant donc démontré que l'iode peut être remplacé par le groupe nitro pendant la nitration, j'ai préparé aussi le 4-iodo-6-nitro-m-xylène en partant de la 6-nitro-m-xylidine, tout comme le 4-iodo-5-nitro-m-xylène. Le 4-iodo-6-nitro-m-xylène obtenu ainsi forme des cristaux jaune-clair, pt.d.f. 86°.

Analyse: 0.107 gr. ont donné 0.0918 gr. d'AgI.
Trouvé I: 46.2 %. Calculé pour $C_8H_8O_2AzI$: 45.8.

En traitant ce corps avec un mélange d'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique, on obtient le 2-4-6-trinitro-m-xylène, pt. d. f. 182°, tandis que l'iode est éliminé du noyau. On voit par ces cas que l'iode aussi peut être éliminé du noyau benzénique, quand il se trouve en position ortho ou para par rapport à deux groupes méthyle [1]). Ayant démontré

[1]) Un assez grand nombre de cas dans lesquels les groupes COOH, SO_3H ou I etc. sont remplacés par le brome, et le brome à son tour par le chlore ou le groupe nitro, ont été déjà cités ou décrits ce Rec. **21**, 283, 336; **23**, 207.

que l'iode peut être remplacé par le groupe nitro, j'ai traité aussi le 4-chloro-5-nitro-m-xylène avec de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique, pour voir si le chlore est éliminé. Dans ce cas on obtient cependant le 4-chloro-2-5-6-trinitro-m-xylène. Le 4-chloro-5-nitro-m-xylène fut préparé en remplaçant dans la 5-nitro-m-xylidine le groupe AzH_2 suivant SANDMEYER par le chlore. Le 4-chloro-5-nitro-m-xylène fond à 51°; il forme des cristaux presque incolores, et peut être purifié par la distillation avec de la vapeur d'eau.

Analyse: 0.122 gr. ont donné 0.096 gr. d'AgCl.
Trouvé Cl: 19.3; Calculé pour $C_8H_8O_2AzCl$: 19.3.

Le corps donne par le chauffage avec de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique pendant une heure au bain-marie le 4-chloro-2-5-6-trinitro-m-xylène, pt. d. f. 165°.

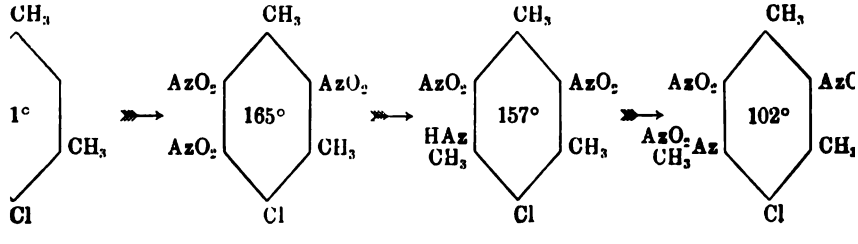
Analyse: 0.140 gr. ont donné 0.0712 gr. d'AgCl.
Trouvé Cl: 12.6; Calculé pour $C_8H_5O_6Az_3Cl$: 12.9

Ce corps est transformé par l'action de l'ammoniaque alcoolique au bain-marie pendant deux heures en 4-chloro-2-6-dinitro-m-xylidine, pt. d. f. 186°, qui forme des cristaux jaunes.

Analyse: 0.128 gr. ont donné 0.0724 gr. d'AgCl.
Trouvé Cl: 13.9; Calculé pour $C_8H_9O_4N_3Cl$: 13.9.

Aussi avec de la méthylamine on obtient de longues aiguilles jaunes, pt. d. f. 157°, du 5-chloro-2-6-dinitro-4-méthylamino-m-xylène.

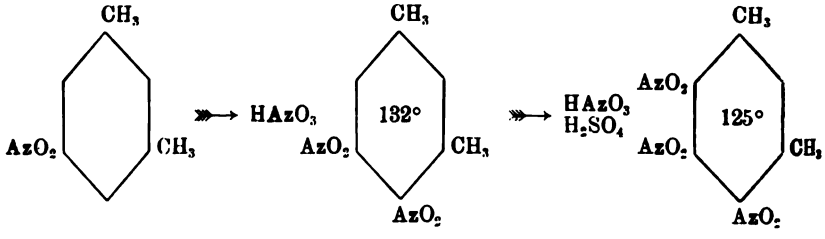
Le corps est transformé par de l'acide nitrique de 1.52 en 5-chloro-2-6-dinitro-4-méthylnitramino-m-xylène, pt. d. f. 102°, formant des cristaux incolores.



Le nitro-m-xylène sym. est transformé par l'action de l'acide nitrique de 1.52 à la température ambiante en 4-5-dinitro-m-xylène. On dissout le nitro-m-xylène dans de l'acide nitrique de 1.52, on met la solution de côté pendant une demi-heure et on la verse ensuite dans l'eau; le précipité floconneux qu'on obtient est recristallisé dans de l'alcool éthylique; il se forme de beaux cristaux incolores, pt. d. f. 132°, qui sont le 4-5-dinitro-m-xylène [1]).

Analyse: 0.1172 gr. ont donné 14.8 c.c. d'Az à 20° et 761 m.m.
Trouvé Az: 14.4; Calculé pour $C_8H_8O_4Az_2$: 14.3.

Ce corps est transformé par l'action de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique principalement en 4-5 6-trinitro-m-xylène, pt. d. f. 125°; il s'ensuit que par l'action de l'acide nitrique seul le groupe nitro est introduit sur la place 4, car, si ce groupe était introduit sur la place 2, on aurait dû obtenir le 2-5-6-trinitro-m-xylène, pt. d. f. 90°.



Le 4-5-dinitro-m-xylène est obtenu encore d'une autre manière en partant du nitroacétxylidide. Le nitroacét xylidide ($C_6H_2(CH_3)_2AzO_2AzHCOCH_3$ 1-3-5-4 est traité à la température ordinaire avec un mélange d'acide nitrique et sulfurique. En versant le liquide dans l'eau on obtient un résidu qui, recristallisé dans de l'alcool éthylique, forme des cristaux jaunes, pt. d. f. 217°, qui sont le 5-6-dinitro-4-acétamido-m-xylène.

Analyse: 0.133 gr. ont donné 18.5 c.c. d'Az à 13° et 749 m.m.
Trouvé Az: 16.2; Calculé pour $C_{10}H_{11}O_5Az_3$: 16.6.

---

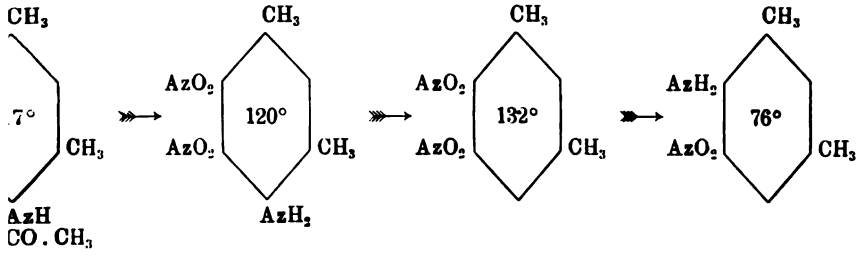
[1]) Une quantité notable de 2-5-dinitro-m-xylène ne fut pas trouvée.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Cinq grammes de ce corps sont chauffés pendant 4 heures au bain-marie avec 8 c.c. d'acide sulfurique. En versant la solution dans l'eau on obtient un précipité floconneux, qui fournit par recristallisation dans de l'alcool des cristaux jaunes, pt. d. f. 120°, du 5-6-dinitro-4-amido-m-xylène.

Analyse: 0.117 gr. ont donné 20.3 c.c. d'Az à 15° et 760 m.m.
Trouvé Az: 20.3; Calculé pour $C_8H_9O_4Az_3$: 20.—.

Pour éliminer le groupe AzH_2 de ce corps on dissout celui-ci dans de l'alcool éthylique, et on le traite par de l'acide nitreux (préparé par l'action de l'amidon sur de l'acide nitrique de 1.3). La solution s'échauffe jusqu'à l'ébullition et après le refroidissement on dilue avec de l'eau. — Le précipité obtenu est le 5-6-dinitro-m-xylène, pt. d. f. 132°.



Le 5-6-dinitro-m-xylène fournit par l'action de l'ammoniaque alcoolique à 180° pendant trois heures la 5-nitro-m-xylidine, pt. d. f. 76°, le groupe AzO_2 6 étant remplacé par AzH_2. Si le groupe AzO_2 5 avait été remplacé par AzH_2, on aurait dû obtenir la 6-nitro-m-xylidine sym., préparée par M.M. Nölting et Forel [1]).

Ensuite j'ai tâché encore de transformer le 4-5-6-trinitro-m-xylène en tétranitro-m-xylène par chauffage avec de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique à 150° en tube scellé pendant trois heures. Cependant le corps fut détruit presque totalement, seulement une petite quantité

---

[1]) Ber. **18**, 2679.

de cristaux incolores fut obtenue, pt. d. f. 190°. Ces cristaux étaient bien solubles dans de l'eau chaude et de l'alcool éthylique, et avaient une réaction acide; probablement un des groupes CH_3 avait été transformé en COOH. Le tétranitro-m-xylène ne fut pas trouvé.

Or M. Nölting [1]) a démontré que le trinitroxylène, préparé par Drossbach [2]), et qui fut envisagé par celui ci comme le trinitro-o xylène, est le trinitro-m-xylène.

Nous connaissons donc maintenant quatre trinitroxylènes, savoir les trois trinitro-m-xylènes et le trinitro-p-xylène. — Les deux trinitro-o-xylènes sont encore inconnus.

Résumé. Le nitro-m-xylène sym. donne par l'action de l'acide nitrique de 1.52 le 4-5-dinitro-m-xylène; par nitration avec de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique deux isomères prennent naissance; il se forme principalement le 4-5-6-trinitro-1-3-xylène, pt. d. f. 125°, et simultanément une quantité inférieure de 2-5-6-trinitro-1-3-xylène, pt. d. f. 90°.

J'apporte ici mes remercîments à M. de Oude qui m'a prêté son habile concours.

Amsterdam, Janvier 1906.

---

[1]) Ber. **35**, 634.
[2]) Ber. **19**, 2519.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène.

Dixième mémoire.

Nitration des dibromobenzènes,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

La nitration quantitative du chloro- et du bromobenzène, ainsi que celle des acides chloro- et bromobenzoïques, a fait connaître quelques régularités entre les proportions, dans lesquelles se forment les isomères. Après avoir étudié la nitration quantitative des dichlorobenzènes, il me semblait nécessaire de compléter ces recherches par celle des dibromobenzènes, afin de pouvoir comparer de nouveau la nitration de corps chlorés avec celle de corps bromés. Ce travail, que j'avais entrepris dans l'idée de pouvoir le finir bientôt, supposant qu'il s'agirait d'un simple travail d'analogie, a pris cependant beaucoup de temps, parce que la préparation à l'état de pureté parfaite des dibromobenzènes était difficile, et parce que la préparation des dibromonitrobenzènes n'était pas aussi analogue à celle des corps chlorés correspondants, que je le croyais.

Je commence donc par décrire la préparation des combinaisons, nécessaires dans cette recherche. J'indiquerai en tête de chaque chapitre les noms de mes collaborateurs.

Préparation du méta-dibromobenzène.

Victor Meyer et Stüber ont obtenu cette combinaison (A. **165**, 169) en 1872 en bromurant l'acétanilide, et en en enlevant ensuite le groupe acétamido. A la fin de la distillation ils ont constaté qu'il se trouvait dans le réfrigérant quelques petits cristaux d'un tribromobenzène, ce qui indique que leur préparation n'a pas été parfaitement pure. Ils donnent pour point d'ébullition 215°; à —28° leur liquide ne se prend pas encore en masse.

Körner (G. **4**, 333, 336) a préparé le méta-dibromobenzène en réduisant le m-bromonitrobenzène, et en substituant dans la m-bromo-aniline le groupe NH_2 par Br. Il l'a préparé aussi en réduisant le dibromonitrobenzène symétrique (1, 3, 5) et en éliminant le groupe NH_2 de la dibromo-aniline symétrique.

Il obtint ainsi deux préparations parfaitement identiques, dont il mentionne les constantes physiques suivantes: Point d'ébullition 219.°4 à 754.8 m.M. de pression bar.; poids spéc. 1.955 à 18°.6. Le produit ne se prend pas en masse à —20°.

Enfin F. Schiff (M. **11**, 335) communique qu'il a obtenu le produit en question d'un point de fusion de + 1° à + 2°, sans décrire son mode de préparation.

On voit de ce qui précède que les constantes physiques, trouvées par différents expérimentateurs, concordent mal, ce qui prouve que leurs préparations n'ont pas été pures. En réfléchissant sur les causes qui peuvent avoir contribué à ce résultat, on découvre les suivantes. La préparation de V. Meyer et Stüber contenait du tribromobenzène, dont la présence doit être attribuée à celle de tribromo-acétanilide dans leur produit de départ. L'enlèvement du groupe amido a été effectué par le nitrite d'éthyle; or,

outre la substitution de NH_2 par H, la possibilité existe d'une substitution de NH_2 par OC_2H_5.

Körner a réduit le m-bromonitrobenzène avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique; on sait que dans quelques cas ce procédé cause l'introduction de chlore dans le noyau, par exemple dans la réduction de l'orthonitrotoluène (Beilstein), et dans d'autres l'enlèvement d'un atome d'halogène, se trouvant dans le noyau (v. p. e. Blanksma, Ce Rec. 24, 320). Et quant à l'enlèvement du groupe amido de la dibromoaniline symétrique, on peut faire ici la même remarque que ci-dessus dans un pareil cas. Quand ces causes ont été en effet en jeu, on aura obtenu du métadibromobenzène souillé de quelques pourcents soit de mono-, soit de tribromobenzène, soit enfin de dibromophénétol, dont il est fort difficile, sinon impossible, de le séparer complètement.

Afin de pouvoir préparer du dibromobenzène parfaitement pur, j'ai donc dû me résoudre à étudier ces causes de souillure.

Dans ce but j'ai employé une méthode de réduction, qui exclut l'introduction d'halogène dans le noyau, et dont on pouvait aussi s'attendre à ce qu'elle n'enlevât pas d'halogène, étant beaucoup moins énergique que celle avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain. Cette méthode est analogue à celle qui est suivie dans les usines, savoir la réduction avec du fer et avec de l'acide sulfurique très dilué en quantité très inférieure. En comparant la bromaniline obtenue par elle avec la même substance, préparée par la réduction avec de l'étain, on acquiert la certitude pour ce qui concerne la valeur de ce procédé. Quant à l'élimination du groupe NH_2, j'ai préparé le dibromobenzène méta aussi bien de la dibromoaniline symétrique que de la m-bromo-aniline; en comparant les deux préparations, il était possible de se former une idée nette sur la valeur des deux méthodes suivies.

1. Réduction du m-bromonitrobenzène (Sirks, Leopold). Ce corps lui-même fut préparé par bromuration du nitrobenzène en employant du fer comme katalyseur,

suivant les indications de Wheeler et Mc Farland (Am. chem. Journ. 19, 366 [1897]). Le produit brut fut cristallisé dans l'alcool; bientôt son point de fusion restait constant à 56°.5. Le rendement fut de 88 % de la théorie. Il est utile de n'employer que la quantité théorique de brome et non pas un petit excès, parce qu'il est beaucoup plus difficile d'éloigner des produits polybromés que du nitrobenzène non attaqué.

La réduction avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique fut exécutée de la manière ordinaire; l'acide chlorhydrique de 1.19 fut dilué avec son demi-volume d'eau; la purification de la m-bromo-aniline fut terminée par une distillation dans le vide. Son point d'ébullition était de 130° à 12 m.M. de pression. Le point de fusion fut trouvé à 17°.0. Sa couleur était un peu jaune. Son poids spéc. était de 1.5820 à 21°.4.

La réduction avec le fer et l'acide sulfurique a été exécutée de la manière suivante. Une quantité de 60 gr. du m bromonitrobenzène est introduite dans 3 L. d'eau; on ajoute un excès de fer en poudre et on agite mécaniquement; de temps à temps on verse dans le liquide un peu d'acide sulfurique concentré, en tout 30 gr. environ. Le matras qui est porté d'abord sur un bain-marie à la température de 40° environ, s'échauffe lui-même pendant l'opération, qui est terminée en environ trois heures. On s'en convainct par l'extraction d'une petite portion avec de l'éther ou du benzène. Quand le résidu, obtenu après l'évaporation des ces dissolvants, est tout-à-fait soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, la réduction est complète. On y ajoute alors une quantité de soude caustique équivalant à l'acide employé; par le traitement avec de la vapeur d'eau on gagne la m-bromo aniline. Après distillation dans le vide le produit était à peu près incolore; son point de solidification fut trouvé à 16°.7, son point de fusion à 17°.5. Son poids spécifique fut trouvé de 1.5808 à 20°.6, soit 1.5800 à 21°.4.

La comparation des constantes physiques des deux préparations donne donc:

	Réduction	
	par Sn et HCl.	par Fe et H_2SO_4.
p. d. fus.	17°.0.	17°.5.
p. spéc. à 21°.4	1.5820.	1.5800.
couleur.	jaune-clair.	presque incolore.

Il faut en conclure qu'en effet la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique est accompagnée d'une faible introduction de chlore, parce que le poids spéc. du produit obtenu par le fer et l'acide sulfurique, où cette introduction est exclue, est le plus bas. Aussi le point de fusion plus élevé indique une pureté plus grande.

2. Préparation du m-dibromobenzène (Sirks, Sluiter).

a) De la m-bromo-aniline. M. Sirks a travaillé de la manière suivante; 51.5 gr. (0.3 mol.) furent introduits dans un ballon de 3 L. avec 265 c.M³. d'acide bromhydrique de 50 %. En refroidissant avec de la glace et du sel marin pour tenir la température au-dessous de 0°, et en agitant mécaniquement, on fait couler lentement dans le ballon une solution de 35 gr. de nitrite de soude dans 60 c.c. d'eau, soit un excès, ce qui cause, malgré la basse température, une développement de vapeurs rutilantes. En agitant continuellement, on introduit, par petites portions, 40 gr. de cuivre-Gattermann en pâte. Il y a un développement fort d'azote. Quand il est fini on dilue la liqueur avec 200 c.M³. d'eau et gagne le m-dibromobenzène formé par distillation dans un courant de vapeur. Le produit obtenu, lavé avec une lessive sodique pour en extraire le phénol formé, pesait 52 gr. Il fut fractionné dans le vide; bientôt il était clair qu'il contenait du tribromobenzène, parce qu'on put isoler des fractions supérieures un corps ayant un point

de fusion de 44°, qui doit être le tribromobenzène 1. 2. 4. Il est connu que ce corps prend naissance en traitant les dibromobenzènes par du brome, et la présence de brome dans le liquide, contenant HBr et HNO_2, est évidente. Pour débarrasser le dibromobenzène du tribromobenzène, on n'avait que le moyen d'un fractionnement répété. En effet M. SIRKS a continué cette opération (dans le vide) pendant quelques semaines, et a gagné un produit parfaitement incolore, ayant un point de fusion de —7° et un poids spéc. de 1.960 à 18°.5. La quantité de tribromobenzène fut environ de 25 % du produit brut.

Il me semblait possible d'éviter la formation de tribromobenzène par la dilution de l'acide bromhydrique. Dans ce but je conseillai à M. SLUITER de convertir la m-bromoaniline en m-dibromobenzène par une méthode de diazotation décrite par ERDMANN pour la préparation de l'orthochlorotoluène (A. 272, 145), et qui donna à M. VAN DER LAAN de bons résultats dans la préparation des bromotoluènes [1]) ortho et para.

27 Gr. de m-bromo-aniline furent mélangés avec 25 c.M³. d'eau et 35 c.M³. d'acide bromhydrique de 46 %. Après le refroidissement on ajouta encore 50 c.M³. de cet acide, 150 c.M³. d'eau et 200 gr. de glace. La diazotation eut lieu par l'introduction de 17 gr. de nitrite de soude, dissous dans 125 gr. d'eau. Le liquide obtenu fut versé dans une solution de bromure de cuivre, préparée en faisant bouillir un mélange de 75 c.M³. d'acide bromhydrique (de 46 %), 10 c.M³. d'eau, 5 gr. de CuO et 7 gr. de cuivre en poudre. Après le refroidissement on ajouta à la liqueur encore 30 gr. de glace. Le liquide foncé dégageait une grande quantité d'azote; par le traitement dans un courant de vapeur le m-dibromobenzène fut gagné. Ce qu'il y a de curieux, c'est que dans quelques préparations le produit avait une couleur

[1]) Voir sa thèse, Amsterdam 1905, ou sa publication prochaine dans ce Recueil.

verdâtre, tandis que dans d'autres il était tout-à-fait incolore. Cette couleur persistait pendant toutes les purifications auxquelles le produit fut soumis, et qui consistaient (après l'avoir dissous dans du benzène, afin de pouvoir mieux le séparer de l'eau) dans des lavages avec une lessive diluée de soude, avec de l'acide chlorhydrique concentré et dans des distillations dans le vide. Il me semble probable que cette couleur est causée par une combinaison cuivrique; le point de solidification et le poids spécifique des préparations incolore et colorée étant les mêmes, il ne peut s'agir que de traces.

Le rendement de cette opération laisse beaucoup à désirer; il n'est que de 25 gr. de m-dibromobenzène pur de 70 gr. de m-bromo-aniline; la majeure partie se résinifie.

M. Sluiter a soumis à un nouveau fractionnement dans le vide les diverses portions qu'il a gagnées de la sorte. Il a recueilli deux fractions, qui avaient toutes les deux un point de solidification de —7°.0, tandis que leurs poids spéc. étaient de 1.963 à 16°.0 et 1.961 à 17°.5; réduites à la même température en admettant pour la dilatation 0.001 par degré, ces deux valeurs se confondent. Elles sont aussi identiques avec les valeurs trouvées plus haut par M. Sirks.

Le rendement de la méthode Erdmann étant inférieur à celui de la méthode Sirks, j'ai engagé encore M. C. L. Jungius à modifier celle-ci de telle façon, que la formation de tribromobenzène fût réduite. Cela me semblait possible en n'ajoutant d'abord à la métabromo-aniline que deux molécules d'acide bromhydrique, parce qu'alors le nitrite de soude ne trouve pas un excès de cet acide et la libération du brome doit donc être considérablement amoindrie. La diazotation ayant eu lieu, le reste de l'acide bromhydrique et le cuivre-Gattermann furent ajoutés. Le rendement fut plus petit en agissant ainsi; de 51 gr. de bromo-aniline on obtint seulement 40 gr. de produit brut. Après un lavage par une lessive sodique, suivi par un autre avec de l'acide chlorhydrique concentré, il fut fractionné plusieurs fois dans

le vide. A la fin deux fractions furent obtenues, ayant toutes les deux un point de sol. de —7°.6 et un poids spéc. de 1.958 à 17°.5; leur point d'ébullition fut de 120° à 40 m.M. de pression.

Ces constantes diffèrent un peu de celles, trouvées auparavant; mais parce que le point de sol. de la préparation SIRKS—SLUITER est de 0°.6 plus élevé, celle-ci doit être plus pure. On peut le déduire encore des points de sol. des produits de la nitration des deux préparations, qui furent trouvés à 58°.4 et 57°.8, donc plus bas pour la préparation JUNGIUS. Le poids spécifique inférieur de celle-ci indique une trace de monobromobenzène, qu'on calcule de la différence des poids spéc. du mono- et du dibromobenzène à 0.6 % environ.

Je crois donc pouvoir admettre que le poids spéc. du métadibromobenzène parfaitement pur est de 1.9610 à 17°.5, et que son point de solidification, déterminé en plaçant un thermomètre dans le liquide cristallisant, est de —7°.0. Je n'ai donc pu confirmer le chiffre de + 1° que mentionne SCHIFF (voir plus haut) pour ce point. Les essais, décrits plus bas, avec le produit de la nitration de notre préparation, excluent la présence d'un corps étranger en telle quantité, qu'il pût causer un abaissement du point de sol. de 8 degrés Peut-être on a ici affaire à un phénomène de dimorphisme, ce qui expliquerait les deux points de fusion.

Analyse (CARIUS): 0.4950 gr. donnèrent 0.7850 gr. AgBr,
soit: 67.5 %; calculé: 67.8 Br.

b) De la dibromo-aniline symétrique. J'ai essayé encore cette méthode de préparation. La dibromo-aniline, obtenue de la manière décrite p. 195 de ce mémoire, fut traitée avec de l'alcool, de l'acide sulfurique et du nitrite de soude, voir p. 195. Le rendement fut mauvais, soit 21 gr. de dibromobenzène en partant de 108 gr. de dibromo-aniline. En outre ce produit était impur. Il avait bien un point d'ébullition constant, mais son poids spéc. n'était que de

1.9556 à 16°.0 La préparation avait été lavée avant le fractionnement dans le vide avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Préparation de l'orthodibromobenzène (C. H. Sluiter).

Cette combinaison a été préparée plusieurs fois. Riese (A. **164**, 176) la trouvait comme produit accessoire dans la préparation du dibromobenzène para; il ne l'a pas obtenue à l'état de pureté. Körner (G. **4**, 337) a remplacé dans l'orthonitrobromobenzène le groupe nitro par le brome, et a obtenu ainsi l'orthodibromobenzène; il trouva son point d'ébullition à 223°.8 sous une pression de 751.6 m.M., le point de fusion à —1° et le poids spécifique de 1.977 à 17°.6. Enfin en 1890 F. Schiff (M. **11**, 329) suivit encore un autre chemin; il a bromé le paranitrobromobenzène en employant du fer comme katalyseur; le dibromonitrobenzène 1. 2. 4, préparé de la sorte, fut réduit et ensuite privé de son groupe NH_2. Le dibromobenzène ortho, obtenu ainsi, avait un point d'ébullition de 224° et un point de fusion de —1°. Ces propriétés coïncident sensiblement avec celles que mentionne Körner, ce qui donne le droit de supposer que la combinaison, préparée par ces deux méthodes, serait pure.

Pourtant, il n'en est rien. Nous avons réussi, en préparant l'orthodibromobenzène du bromonitrobenzène ortho, en nous basant sur les renseignements acquis dans la préparation de l'isomère méta, à obtenir un produit d'un point de solidification de + 6°.0 et d'un poids spécifique de 1.996 à 11°.0, qui ne donnait plus dans sa nitration de produit partiellement huileux (comme le mentionnent Körner et Schiff), mais un produit parfaitement solide à la température ordinaire.

Voici comment nous avons agi. Du monobromobenzène pur fut nitré (voir ce Rec. **19**, 368), et le mélange de para- et ortho-nitrobromobenzène cristallisé dans l'alcool. L'isomère

para se dépose, tandis que l'ortho reste dans la liqueur-mère. Celle-ci est évaporée et le résidu est fractionné dans le vide. Son point d'ébullition étant à peu près constant, il ne contenait que peu de para. Il est réduit par du fer et de l'acide chlorhydrique très dilué; 50 gr. du corps nitro sont introduits avec 50 gr. de fer en poudre dans 3 L. d'eau, et en agitant mécaniquement 25 c.M.^{3} d'acide chlorhydrique p. sp. 1.20 sont ajoutés lentement. On chauffe le mélange d'abord à 40°, mais la température s'élève spontanément à 60°. La réduction finie on ajoute une quantité de soude caustique équivalant à l'acide employé et l'on chauffe quelque temps sur le bain-marie, afin d'obtenir l'hydroxyde de fer dans un tel état, qu'il puisse être filtré. On filtre; le résidu, contenant encore beaucoup de bromo-aniline, est extrait plusieurs fois avec du benzène bouillant; une autre partie se trouve dans le filtratum et est dissous aussi dans du benzène.

Le benzène est distillé et son résidu est soumis à un fractionnement dans le vide. La bromo-aniline obtenue de la sorte ne se solidifiait en la refroidissant que par l'introduction d'un petit fragment d'un cristal, et montrait alors un point de sol. de 26°.2, tandis que Beilstein mentionne 31° comme point de fusion. Il contenait donc encore de la parabromo-aniline, qui d'ailleurs fut trouvée aussi comme résidu dans le matras à fractionner. L'orthobromo-aniline fut purifiée au moyen de son picrate, qui fut cristallisé dans l'alcool. La base, gagnée de ce sel, avait alors un point de solidification de 28°.7, qui ne changeait plus en la purifiant de nouveau par le picrate.

Cette orthobromo-aniline pure fut alors convertie par la méthode Erdmann (voir p. 188) en orthodibromobenzène. En partant de 84 gr. de bromo-aniline on obtient 50 gr. de dibromure, une fois distillé dans le vide. Afin de l'avoir tout-à-fait pur, le produit doit être lavé d'abord avec une solution de soude caustique, ensuite il doit être mis en contact avec de l'acide chlorhydrique pendant quelques heures.

Le point d'ébullition fut trouvé à 110°, pression 16 m.M.

Voici l'analyse par la méthode CARIUS: 0.3486 gr. donnèrent 0.5554 gr. AgBr, soit: 67.8 % de brome; calculé pour $C_6H_4Br_2$: 67.8.

Préparation des dibromonitrobenzènes.

1. Méta-dibromonitrobenzène (1 : 3 : 4) asymétrique.

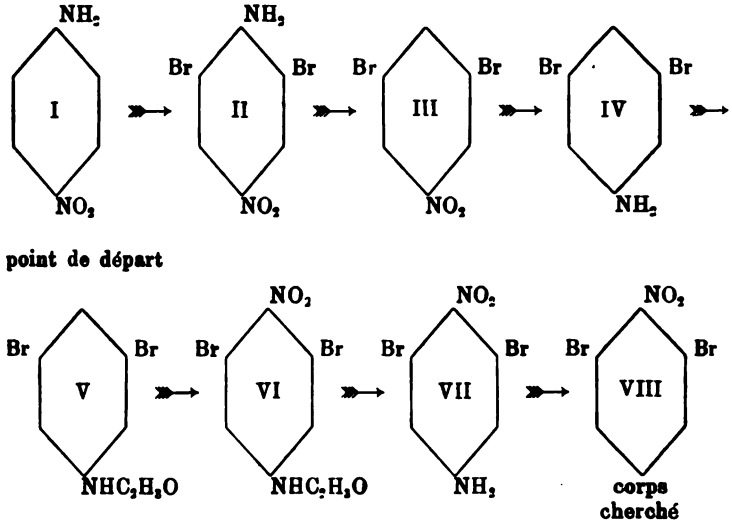
Il fut obtenu en nitrant une préparation pure de métadibromobenzène, et en cristallisant le produit brut quelques fois dans l'alcool. Il se présente alors sous forme de prismes jaunes (couleur soufre). Ces cristaux renferment une certaine quantité de liqueur-mère; car, en déterminant le poids spéc. de la substance fondue, on trouve des valeurs variant de 1.9566 – 1.9570 à 111°.0, tandis que la substance, distillée dans le vide, a un poids spéc. de 1.9581 à la même température. Son point de solidification fut trouvé à 60°.45.

Ces poids spécifiques, comme les autres, mentionnés dans ce mémoire, ont été réduits au vide, et sont corrigés pour la dilatation du verre. Les pyknomètres furent calibrés à la température ordinaire (15°); pour la dilatation cube du verre la valeur 0.0000276 fut employée.

2 et 3. Préparation des m-dibromonitrobenzènes symétrique et vicinal (Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 5) et (Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 2) (REIDING, VOERMAN).

Le m-dibromonitrobenzène vicinal a été décrit superficiellement par KÖRNER (Soc. 1876[I], 218), qui mentionne un point de fusion de 82°.6. Il l'a obtenu comme produit accessoire dans la nitration du métadibromobenzène. Je l'ai

préparé de la même manière que le corps chloré analogue (ce Rec. 23, 365), savoir suivant le schéma suivant:



I. La paranitraniline employée était celle du commerce, connue sous la détermination de „technique".

II. Pour obtenir cette substance Körner (Soc. 1876[1], 210) dissolvait la paranitraniline dans de l'acide chlorhydrique et faisait passer par cette solution un courant d'air chargé de vapeur de brome.

J'ai opéré ainsi: 69 gr. de p-nitraniline sont introduits dans un matras de 5 litres, contenant $2^1/_2$ litres d'eau et 500 gr. d'acide sulfurique cru. On agite mécaniquement. Dans ce liquide, ayant une température d'environ 25°, on fait couler goutte à goutte 160 gr. de brome. Dès les premières gouttes il se sépare un précipité floconneux d'un beau jaune; la température se maintient d'elle-même à 25°—30°. Quand la bouillie devient trop épaisse, on y ajoute encore une centaine de c.M³. d'eau.

Quand tout le brome a été introduit, on porte la bouillie dans un entonnoir muni d'un plateau à filtrer, ce dernier étant couvert d'un petit morceau de toile. On n'essore à la

trompe que quand l'eau de lavage ne montre plus de réaction acide. Après avoir éloigné aussi complètement que possible l'eau adhérente, la masse est divisée sur des plats et séchée sur le bain-marie presque bouillant. Le rendement est à peu près quantitatif.

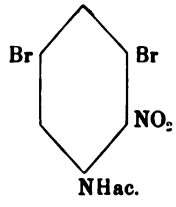
III. Il s'agit maintenant d'éloigner le groupe amido. Cette opération n'est pas si facile que dans le cas du corps chloré analogue. En effet, en ajoutant 148 gr. de dibromonitraniline ($^1/_2$ mol) à 375 c.M^3. d'alcool et 60 c.M^3. d'acide sulfurique concentré, et en introduisant dans le mélange après refroidissement 72 gr. de nitrite de soude, non seulement il n'y a pas d'action à la température ordinaire, mais, même en portant le liquide à l'ébullition, l'action est encore fort lente. En élevant cependant la pression de $^1/_5$ atmosphère et en chauffant sur le bain-marie, il y a un dégagement régulier d'azote, qui est terminé après environ huit heures. En faisant refroidir, la liqueur se prend en une bouillie très épaisse de cristaux du corps désiré III. La liqueur alcoolique en est séparée à la trompe et contient en solution principalement de la résine. Les cristaux sur le filtre sont lavés avec de l'eau pour en éloigner le sulfate de soude. Ils ont alors une couleur brune. On peut les purifier par distillation dans un courant de vapeur d'eau, ce qui a lieu cependant fort lentement. La meilleure méthode est de les distiller à pression réduite; par ce moyen on obtient d'un coup une masse presque blanche, tandis qu'il ne reste que peu de résine. Le rendement est très satisfaisant.

IV. La réduction du dibromonitrobenzène symétrique fut exécutée exactement comme celle du corps chloré analogue, ou mieux par du fer et de l'acide sulfurique très dilué, voir p. 186. La dibromo-aniline étant cependant beaucoup moins volatile avec la vapeur d'eau que la dichloro-aniline, j'ai préféré extraire la liqueur, après l'avoir alcalisée, avec du benzène. En le distillant on obtient un rendement presque théorique du corps désiré.

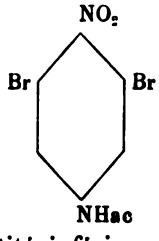
V. Pour acétyler la dibromo-aniline IV j'ai agi tout

comme je l'ai décrit ce Rec. 23, 367. Après le traitement avec le mélange d'acide acétique glacial et d'anhydride acétique, on chauffe la bouillie encore pendant quelques heures sur le bain-marie. Quand elle a repris la température ambiante on essore soigneusement à la trompe; de la liqueur-mère diluée avec de l'eau un peu de dibromaniline non acétylée se sépare. La combinaison acétylée devient tout-à-fait pure en la cristallisant dans de l'alcool; elle se présente alors comme une masse feutrée de cristaux soyeux.

VI. La nitration de V fut exécutée de la manière ordinaire, donc avec le poids quintuple d'acide nitrique de 1.51 à la température ambiante; le produit obtenu contient deux isomères

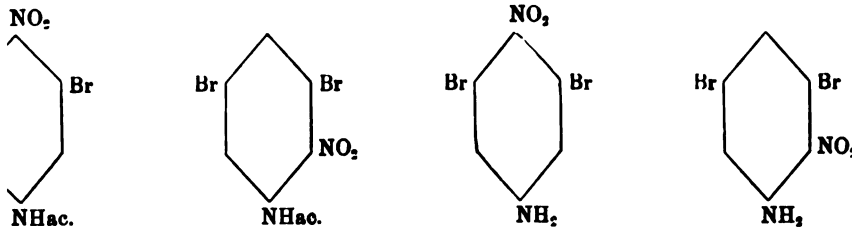


est prépondérant, tandis que l'isomère



dont on a besoin, ne s'y trouve qu'en quantité inférieure.

La séparation de ces isomères peut-être effectuée encore ici par du benzène. Dans ce but le mélange est mis en contact avec son poids quintuple de benzène bouillant, qui laisse un résidu consistant principalement en l'isomère 2. 6. 4. 1. (Br: Br: NHac: NO_2). Après cristallisation dans l'acide acétique on l'obtient pur; son point de fusion est à 268°. Ce qui est dissous dans le benzène est gagné par distillation du dissolvant; le résidu traité par de l'alcool laisse indissous une petite quantité de matière qui, par cristallisation dans l'acide acétique, donne encore l'isomère désiré à l'état pur. En tout, le rendement du produit accessoire est environ de 25 pourcents. On obtient donc



ıluble dans ène; point de ıs. 268°.

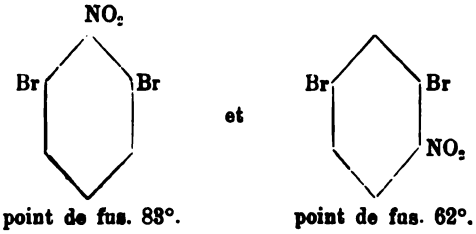
bien soluble dans du benzène; point de fus. 185°.

point de fus. 189°.

point de fus. 100°.

VII. Le groupe acétyle est ensuite éloigné par échauffement avec de l'acide sulfurique concentré. Enfin,

VIII la dernière opération à accomplir est l'élimination du groupe amido. On peut y parvenir soit par la méthode décrite par moi pour le corps chloré analogue, soit suivant la recette de Claus (A. 269), en employant dans ce dernier cas cependant plus d'acide, c'est-à-dire des quantités égales d'acide sulfurique et de corps amidé. Il y a toujours résinification assez considérable, de sorte que le rendement ne surpasse pas 20 gr. en partant de 35 gr. du corps amidé. On obtient ainsi



point de fus. 83°. point de fus. 62°.

qu'on purifie tous les deux par la cristallisation dans l'alcool et la distillation dans le vide. Tandis que l'isomère (1.3.4) est jaune, le (1.3.2) se présente sous la forme de longs prismes, tout-à-fait blancs, quand ils sont cristallisés dans l'alcool.

Voici les analyses (exécutées par M. C. L. Juncius) du m-dibromonitrobenzène vicinal:

0.3457 gr. donnèrent 15.8 c.c. d'azote à 23°, press. bar. 764 m.m.
0.1631 „ „ 0.2161 gr. de AgBr.

Trouvé: N 5.2; Br 57.0.

Calc. p. $C_6H_3O_2NBr_2$: N 5.0; Br 56.9.

Le poids spéc. de cette combinaison fut trouvé de 1.9211 à 111°.0; son point de solidification à 82°.6.

4. Préparation de l'ortho-dibromonitrobenzène asymétrique (Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4) (Sluiter).

Cette combinaison fut obtenue par la bromuration du para-bromonitrobenzène avec du fer comme katalyseur; elle peut être effectuée à la pression ordinaire, mais l'opération en tube scellé suivant la méthode de F. Schiff (M. **11**, 335) est beaucoup plus expéditive. On a mis dans chaque tube un mélange de 3 gr. de fer en poudre et de 25 gr. du p-bromonitrobenzène, auquel fut ajouté 12 c.M³. de brome. Les tubes furent chauffés pendant 30 heures à 100°. Ils s'ouvrirent sans pression considérable; il semble que l'acide bromhydrique formé se dissout pour la majeure partie dans le produit de la réaction. La masse fut triturée avec de l'eau et débarrassée ensuite d'un peu de brome par une solution diluée de bisulfite de soude. Par fractionnement à pression réduite il fut facile de séparer le dibromonitrobenzène du p-bromonitrobenzène inattaqué, parce que ce dernier passait déjà à 130° (20 m.M. pression) et se prit aussitôt en masse, tandis que celui-là distillait à 180° et restait surfondu. La purification fut terminée par la cristallisation dans l'alcool. L'ortho-dibromonitrobenzène avait alors un point de solidification de 56°.8 et un poids spéc. de 1 9835 à 111°.0.

5. Préparation de l'ortho-dibromonitrobenzène vicinal (Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 3) (Sluiter).

Les tentatives pour préparer ce corps de la même manière que son analogue chloré (ce Rec. **23**, 360), c'est-à-dire en employant du bromure d'antimoine pour katalyseur, ont eu un résultat négatif. Il faut faire usage ici d'un katalyseur plus puissant, le sesquibromure de fer. Voici comment M. Sluiter a opéré. Dans un tube furent introduits 21 gr. de brome et 3 gr. de fer. Quand la formation de $FeBr_3$ avait eu lieu 30 gr. de nitrobromobenzène ortho furent introduits et le tube scellé ensuite. Pendant 24 heures il fut tenu à 100°. Son contenu se présentait alors, après un lavage avec de l'eau et une solution diluée de $NaHSO_3$, comme une

masse demi-solide; elle fut dissoute dans de l'alcool chaud; de cette solution se déposa, par le refroidissement, une grande quantité du produit principal de la réaction, le paradibromonitrobenzène ($Br : Br : NO_2 = 1 : 4 : 2$). La liqueur-mère fut distillée et le résidu fractionné à pression réduite. Le point d'ébullition monta toujours, et attint à la fin 180° (à 16 m.M.). La couleur du produit s'était beaucoup améliorée, car de brun foncé elle était devenue jaune-clair; il était pour la plus grande partie liquide. Pour le débarrasser du paradibromonitrobenzène, il fut dissous dans son propre volume d'acide acétique glacial. Après 24 heures (peut-être par l'attraction d'humidité de l'air) une masse compacte de cristaux de para s'était formée, tandis que dans la solution se trouvaient suspendues quelques fines aiguilles. La liqueur-mère fut décantée des cristaux compacts; après encore deux jours la quantité des dites aiguilles avait beaucoup augmenté et formait une bouillie épaisse. Elle fut essorée à la trompe. Les cristaux fins obtenus de la sorte furent recristallisés deux fois dans l'alcool; leur point de fusion était alors de 57° (en tube capillaire); il restait constant après une cristallisation dans la ligroïne.

Le produit, obtenu de la manière décrite, est l'orthodibromonitrobenzène vicinal, qui n'a pas encore été décrit, car il n'est identique à aucun des cinq autres dibromonitrobenzènes connus jusqu'ici. Tous les six isomères sont donc complets.

Le corps a un point de solidification de 53.6°, son poids spéc. est de 1.9636 à 111°.0.

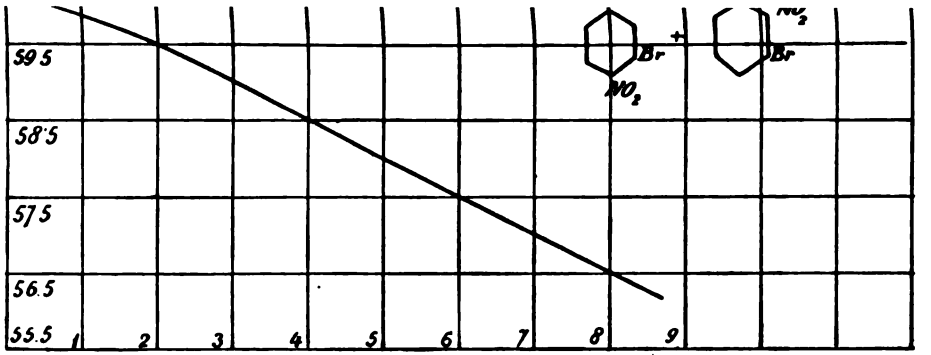
En voici les analyses:

0.2117 gr. donnèrent 0.2880 gr. de AgBr, soit 56.9 %; calc. 56.94 Br.
0.3004 gr. „ 13.5 c.M³. d'azote à 15° et 750 m.M., soit 5.1 %; calc. 4.98.

Il cristallise dans l'alcool et la ligroïne en petites aiguilles blanches [1]).

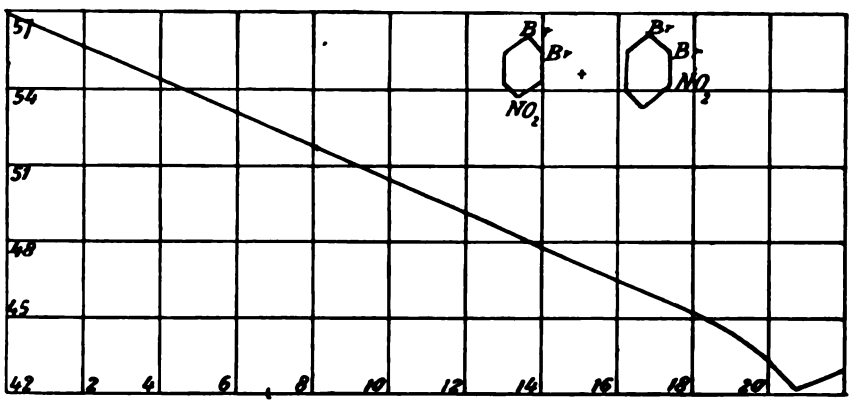
[1]) M. F. M. Jaeger communique dans le compte rendu de la séance de l'Acad. roy. des Sc. à Amsterdam, du 27 Avril 1906 (p. 838), que les dibromonitrobenzènes 1. 2. 3 et 1. 2. 5 forment une série non interrompue de cristaux mixtes, dont la courbe des points de fusion monte conti-

pourcents de 1. 3. 2.	point de sol.
0	60°.45
0.95	60°.0
2.74	59°.1
6.16	57°.4
8.76	56°.2



Courbe de solidification des isomères $Br^1 : Br^2 : NO_2^4$ et $Br^1 : Br^2 : NO_2^3$

pourcents de 1. 2. 3.	point de sol.
0	56°.8
4.1	54°.4
6.0	53°.0
8.2	51°.6
18.5	44°.9
19.8	43.°6
21.6	42°.6



Comme il est décrit plus bas (p. 202), la nitration du dibromobenzène ortho donne une quantité très notable du produit nitro vicinal, qu'il n'est pas difficile d'isoler. Ce mode de formation est à coup sûr plus avantageux que celui qui est décrit ici, parce que 250 gr. d'orthobromonitrobenzène ont fourni seulement 10 gr. du produit désiré.

Nitration quantitative du m-dibromobenzène à 0° (Sluiter).

10 Gr. furent introduits lentement dans la quantité septuple d'acide nitrique d'un poids spéc. de 1.50. Cette quantité dut être prise plus grande qu'à l'ordinaire, parce que le produit de la nitration se séparait alors déjà pendant l'opération, formant une bouillie assez épaisse. Il n'y eut qu'un faible dégagement de chaleur; la température put être tenue sans inconvénient à 0°. Le produit, lavé soigneusement avec de l'eau, séjourna pendant une nuit dans un exsiccateur évacué, et se présentait alors comme une poudre jaune-clair. Elle fut fondue, filtrée à travers un petit tampon de ouate, et était alors prête pour la détermination de son point de solidification et de son poids spécifique.

En voici les résultats:

Point de sol. 58°.4; poids spéc. 1.9562 à 111°.0.

Le premier chiffre conduit à une teneur en produit vicinal de 4.2 %, le second de 5.1 %. Une autre nitration fut encore exécutée avec le m-dibromobenzène obtenu par M. Jungius (voir p. 189). Alors, le point de sol. du produit nitré fut trouvé à 57°.8, indiquant 5.1 % de produit accessoire; son poids spéc. de 1.9566 à 111°.0 indiquait 4.0 % de produit accessoire.

Il est donc de rigueur d'admettre qu'il se forme dans la nitra-

---

nuellement. M.M. Voerman et Sluiter ont prouvé cependant que cet énoncé est erroné, parce qu'ils trouvèrent un point eutectique à 52°, correspondant avec environ 2 % de l'isomère 1.2.5, mélangé avec 98 % de l'isomère 1.2.3. Encore, en refroidissant très lentement un mélange de 44 % de 1.2.5 avec 56 % de 1.2.3, la température se maintint assez longtemps à 52°, correspondant avec le point eutectique qu'ils trouvèrent.

tion à 0° du m-dibromobenzène 95.4 % de ($Br^1 : Br^3 : NO_2^4$) et 4.6 % de ($Br^1 : Br^3 : NO_2^2$).

Ici se pose la question s'il ne se forme pas l'autre isomère possible, le dibromonitrobenzène symétrique. Les raisons suivantes le rendent très improbable. 1°. Dans la nitration du dichlorobenzène, l isomère symétrique ne se forme pas (voir ce Rec. 23, 374). 2°. Körner a pu seulement isoler du produit de la nitration du m-dibromobenzène l'isomère vicinal, et je puis confirmer cette observation. 3°. En admettant la présence de l'isomère symétrique, les quantités du produit accessoire, comme elles se déduisent du point de sol. et du poids spéc., concordent moins, parce qu'alors les deux chiffres seraient 4.2 et 6.3, au lieu de 4.2 et 5.1.

Nitration quantitative de l'orthodibromobenzène à 0° (Sluiter).

La manière d'opérer fut tout-à-fait analogue à celle que je viens de décrire. En versant la solution nitrique dans de l'eau glacée, il n'y eut point de séparation d'huile; tout se prit en masse. Dans une première opération le poids spéc. de l'acide nitrique fut de 1.50, sa quantité 7 ½ fois celle du dérivé bromé. Point de sol. 45°.4; poids spéc. 1.9800 à 111°.0, d'où l'on déduit une teneur en produit accessoire de 18.0 % et 18.0 %.

La seconde nitration fut exécutée avec un acide d'un poids spéc. de 1.52. Ici la quantité quintuple de l'acide suffit. Point de sol. 45°.2; poids spéc. 1.9798 à 111°.0; d'où il suit 18.2 % et 19.0 % pour la teneur en produit accessoire.

La moyenne de ces observations est donc 18.3 %. Pour nous convaincre, que nous nous trouvions du côté gauche du point eutectique (voir les tableaux de p. 200), nous avons ajouté au produit de la nitration une telle quantité du produit principal, que dans cette supposition le pourcentage du produit accessoire serait de 16.0 %. Alors, le point de sol. fut trouvé à 47°.3, donc plus haut, comme l'exige la théorie.

Le produit de la nitration se compose donc de 81.7 % de l'isomère ($Br^1 : Br^3 : NO_2^4$) et 18.3 % de l'isomère ($Br^1 : B^3 : NO_2^3$).

Le nitration à —30° ne put être exécutée, ni pour l'ortho- ni pour le métadibromobenzène; car, en les introduisant dans de l'acide nitrique, refroidi à cette température, ils congélaient sur le champ et l'acide ne les attaquait point.

Discussion des résultats.

En comparant la nitration des dibromobenzènes avec celle des dichlorobenzènes, on voit que la composition des produits de la réaction montre en gros traits la même image:

	Quantité du prod. acc. en %.	Quantité du prod. acc. sur 100 p. du prod. principal.	
o-$C_6H_4Cl_2$	7 2	7.8	température 0°.
m-$C_6H_4Cl_2$	4.0	4.1	
o-$C_6H_4Br_2$	18.3	22.4	
m $C_6H_4Br_2$	4.6	4.8	
C_6H_5Cl	29.8	42.0	
C_6H_5Br	37.6	60.5	

Dans les deux cas la quantité du produit accessoire est beaucoup amoindrie, en comparaison avec la nitration du monochloro- et du bromobenzène, ce qui est surtout le cas quand le groupe nitro doit se placer entre les deux atomes d'halogène déjà présents; mais l'action perturbatrice du second atome de brome est ici tout autre que dans le cas des dichlorobenzènes; car tandis que dans ce cas-ci le second atome de chlore réduit la quantité du produit accessoire au $\frac{7.8}{42.0} = 0.186$ pour l'isomère ortho et au $\frac{4.1}{42.0} = 0.098$ pour l'isomère méta, le second atome de brome réduit ici la quantité du produit accessoire au $\frac{22.4}{60.5} = 0.37$ pour l'isomère ortho et au $\frac{4.8}{60.5} = 0.079$ pour l'isomère méta. Tandis que pour l'isomère ortho l'action perturbatrice est donc beaucoup plus petite que dans le cas du corps chloré, elle n'est qu'un peu plus grande quand le

groupe nitro doit se placer entre les deux substituants. On pense involontairement à des causes stéréochimiques, quelque vague que l'on puisse trouver d'ailleurs cette idée. Cependant, elle ne me semble pas applicable dans ce cas. En effet, en observant que la perturbation est plus petite quand le groupe nitro peut se placer auprès d'un atome de brome qu'auprès d'un atome de chlore, et qu'elle est à peu près égale quand le groupe nitro doit se placer, soit entre deux atomes de chlore, soit entre deux atomes de brome, il faut en conclure que la perturbation est relativement beaucoup plus grande dans le second cas. On serait donc tenté de supposer, dans l'ordre d'idées de V. Meyer, que le volume des atomes de brome doit être beaucoup plus grand que celui des atomes de chlore. En réalité cependant, il n'en est pas ainsi, parce que le volume spéc. d'un atome de chlore dans les dichlorobenzènes est de 12.5, d'un atome de brome de 15.5 dans les dibromobenzènes, tous les deux à 15°, donc des valeurs qui ne diffèrent pas si considérablement pour y pouvoir attribuer la différence très grande de l'action perturbatrice.

Plutôt il me semble exister quelque relation entre le poids atomique du chlore et du brome, et la proportion dans laquelle les isomères prennent naissance.

Relations entre les poids spécifiques

J'ai complété la recherche des dibromonitrobenzènes en déterminant aussi pour les deux autres les poids spécifiques et les points de solidification. Je les compare avec les produits analogues chlorés.

Points de solidification.

X : X : NO_2.	X = Cl.	X = Br.
1 2 4	40.5	56.8
1 2 3	59.9	54.0
1 3 4	30.45	60.4
1 3 2	70.05	82.6
1 3 5	63.15	104.5
1 4 2	54.5	83.6

Poids spécifiques.

X : X : NO_2	X = Cl temp 80°.0.	X = Br temp 111°.0.
1 2 4	1.4513	1.9835
1 2 3	1.4489	1.9636
1 3 4	1.4390	1.9581
1 3 2	1.4094	1.9211
1 3 5	1.4278	1.9341
1 4 2	1.4356	1.9146

Dans les points de solidification quelque parallélisme n'est pas observable; pour le poids spécifiques en voit qu'en général une élévation on un abaissement dans une série correspond à un tel dans l'autre, sans que cependant les différences soient constantes. On remarque que le poids spéc. des isomères 1.3.2 est très petit comme il l'était aussi dans les dinitranisols (voir ce Rec. **23**, 378.)

Résumé.

1. La préparation à l'état pur des dibromobenzènes ortho et méta est décrite; leurs propriétés physiques sont autres que celles mentionnées dans la littérature.
2. La préparation à l'état pur et quelques propriétés physiques des six dibromonitrobenzènes sont décrites.
3. La proportion, dans laquelle les isomères se forment en nitrant l'ortho- et le métadibromobenzène, est évaluée pour la température de 0°.
4. L'action perturbatrice, qu'exercent divers groupes l'un sur l'autre dans des substitutions dans le noyau benzénique, est discutée sur la base des expériences décrites dans ce mémoire.

Il me reste l'agréable devoir de remercier mon préparateur, M. C. H. Sluiter, pour son concours aussi habile que dévoué dans ces recherches délicates.

Amsterdam, Janvier 1906.

Lab. de l'Univ.

Note sur la préparation de la pinacone,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Dans le „Bulletin" (3) **33**, 454 M.M. MEUNIER et COUTURIER ont décrit une belle méthode pour la préparation de la pinacone, qui consiste dans l'action de l'amalgame de magnésium sur de l'acétone, suivie de la décomposition de la combinaison magnésienne par de l'eau. J'ai réussi à l'améliorer encore en évitant la préparation de l'amalgame en question, et en raccourcissant considérablement la durée de l'opération. Au lieu de verser l'acétone sur l'amalgame tout prêt, je le laisse se former au moment même où il réagit avec l'acétone. Voici comment j'ai opéré.

Dans de l'acétone on dissout 10 % de son poids de sublimé corrosif; cette solution est versée par petites portions au moyen d'un entonnoir à robinet sur du magnésium en fil très bien poli, se trouvant dans un matras surmonté d'un réfrigérant ascendant. On prend par exemple 200 gr. d'acétone sec, 20 gr. de sublimé et 20 gr. de magnésium. Dès la premiere introduction du liquide il se manifeste une vive réaction; l'acétone est portée à l'ébullition. Quand toute l'acétone a été introduite, le matras contient une masse volumineuse, grisâtre; on chauffe sur le bain-marie jusqu'à ce qu'on ne voie plus refluer d'acétone, ce qui arrive après une ou deux heures, quelquefois même encore plus vite.

Le contenu du matras est traité alors par de l'eau; en distillant on gagne des cristaux de pinacone; à la fin on distille dans un bain d'air jusqu'à siccité. Le liquide dans le récepteur est traité de la manière connue pour en isoler la pinacone, dont la quantité est de 70 gr. On peut la gagner en très beaux cristaux en la dissolvant dans un peu d'alcool de 97 %, et en versant sur cette solution concentrée une mince couche d'éther. Après quelques jours on obtient des carrés de 2 c.M².

M. J. E. van den Arend a exécuté la partie expérimentale de cette petite recherche.

Amsterdam, Janvier 1906.

Lab. org. de l'Univ.

Nitration de l'acétanilide,

PAR *M.M.* A. F. HOLLEMAN et C. H. SLUITER.

M. Körner, dans son célèbre mémoire sur l'isomérie des substances aromatiques (G. 4, 305), mentionne, que la quantité des produits accessoires qui se forment dans la nitration de quelques substances varie avec la concentration de l'acide nitrique employé, sans commnniquer cependant, comment il s'est convaincu de ce fait. Il faut donc admettre qu'il a trouvé des différences considérables, se présentant pour ainsi dire d'elles-mêmes. Comme, dans mes études sur la nitration de divers corps aromatiques, je n'ai jamais observé d'influence notable de la concentration de l'acide sur la proportion dans laquelle se forment des isomères, il me semblait nécessaire de vérifier les données de M. Körner à cet égard. En effet, pour mes études sur la nitration, c'est une question fondamentale de savoir si cette influence existe; car, en admettant qu'il en soit ainsi, cela compliquerait énormément les études quantitatives sur la production simultanée de corps isomères; il serait alors nécessaire de nitrer chaque corps avec une série d'acides nitriques de diverses concentrations, tandis que dans le cas contraire il suffit d'employer un seul acide d'une concentration convenable.

J'ai choisi entre les exemples de l'influence de la concentration que mentionne M. Körner un de ceux qui est facilemant accessible, c'est-à-dire la nitration de l'acétanilide. Le résultat de nos expériences est le suivant. En nitrant avec de l'acide nitrique du poids spéc. 1.46 à 0°, le produit est à peu près du paranitracétanilide pur. En augmentant la concentration de l'acide, on obtient du dinitracétanilide ($N\overset{1}{H}ac : N\overset{2}{O_2} : N\overset{4}{O_2}$), d'abord comme produit accessoire, mais

devenant bientôt le produit principal. L'orthonitracétanilide ne fut pas trouvé; cependant, en opérant comme M. Körner, c'est-à-dire en introduisant 6 gr. d'acétanilide en une fois dans de l'acide nitrique (non d'un p. sp. de 1.46 comme il le prescrit, mais de 1.52), on peut constater la formation d'un peu d'orthonitracétanilide; car quand on traite le produit de la réaction avec de la soude caustique, un courant de vapeur entraîne de l'orthonitraniline.

Ce résultat pourrait faire naître la supposition, que l'orthonitracétanilide est la matière première du dinitracétanilide. La grande quantité de celui-ci serait dans ce cas un indice, qu'en réalité l'acide plus concentré favorise énormément la production de l'orthonitracétanilide, qui lui-même ne peut être isolé qu'en quantité subordonnée, parce qu'il est de nouveau nitré rapidement. Cependant, il n'en est rien; le paranitracétanilide, nitré dans les mêmes circonstances que l'acétanilide lui-même, donne encore plus de corps dinitro que l'acétanilide. Il est vrai que l'orthonitracétanilide aussi peut être nitré facilement, mais pas plus vite que son isomère para. Le formation du corps dinitro peut donc être attribuée presque exclusivement à une nitration ultérieure du paranitracétanilide; l'orthonitracétanilide qui se forme sans doute en petite quantité, en employant un acide concentré dans la nitration de l'acétanilide, ne contribue que peu à la formation du dinitracétanilide.

La formation de cet orthonitracétanilide ne doit pas être attribuée à une concentration plus grande de l'acide nitrique, mais à l'élévation très considérable de la température pendant la réaction avec un acide concentré; car cette élévation cause presque toujours une augmentation de la quantité des produits accessoires. En effet, en employant un acide concentré et en y introduisant en une fois l'acétanilide (comme le veut M. Körner), la réaction est très violente, malgré l'application d'un bain de glace, et doit être interrompue sur le champ, si l'on ne veut risquer de tout perdre dans une sorte d'explosion. Ainsi on peut concevoir qu'un peu de produit ortho échappe à une nitration ultérieure.

Ainsi les résultats de M. Körner sont concevables; seulement on ne peut s'expliquer comment ce savant a pu obtenir (avec une réaction violente) une quantité si notable de produit accessoire, en nitrant à 0° avec un acide d'un p. sp. de 1.464—1.465, qui nous a procuré dans une réaction parfaitement modérée du paranitracétanilide presque pur.

Expériences.

Préparation de l'orthonitracétanilide. 1 Mol. d'o-nitraniline, pt. de fus. 71°.5, fut introduite dans un mélange de 3 mol. d'anhydride acétique et de son propre volume d'acide acétique glacial. On fit bouillir pendant 6 heures à un réfrigérant ascendant. Après refroidissement on versa dans de l'eau; la masse jaune-clair qui se séparait fut cristallisée dans de l'alcool et ensuite dans de l'éther de pétrole; cette dernière opération ne changeait plus le point de fusion. Nous obtînmes ainsi des prismes minces, jaunâtres, d'un point de fus. de 94° (en tube capillaire). Hübner (A. **209**, 352) donnant pour point de fusion 92—93°, nous avons analysé notre produit:

0.2110 gr. donnèrent 27.6 c.M³. d'azote, temp. 15°.0, press. bar. 773 m.M.

Trouvé: 15.6 %;
Calculé: 15.56 %.

Préparation du paranitracétanilide. On tritura dans un mortier 1 mol. de p-nitraniline avec une solution d'anhydride acétique (1 mol.) dans son propre volume d'acide acétique. Après quelques minutes la masse s'échauffa et se changea en une bouillie épaisse. Après un lavage avec de l'eau et une cristallisation dans l'alcool son point de fusion (en tube capillaire) fut trouvé à 214°. Nölting et Collin (B. **17**, 262) trouvèrent 207°.

Analyse: 0.1947 gr. donnèrent 25.5 c.M³. d'azote, temp. 14°.0, press. bar. 767 m.M.

Trouvé: 15.6 %;
Calculé: 15.56 % N.

Le point de solidification fut trouvé à 213°.8.

Nitration de l'acétanilide. La combinaison fut portée par petites portions dans le poids décuple de l'acide, refroidi à 0°. On versa dans de l'eau, d'où se déposa le

produit nitré. En laissant en repos pendant quelques heures, et en refroidissant par de la glace, il ne reste que fort peu en solution; car l'extraction du liquide aqueux avec de l'éther ne fournit qu'une quantité minime d'une masse rouge à moitié solide. Il est évident, que cette manière d'opérer ne peut servir comme mode de préparation de l'orthonitraniline, comme le veulent BEILSTEIN et KURBATOW (A. 197, 83) [1]).

La masse nitrée fut filtrée, lavée jusqu'à disparition de la réaction acide et séchée sur de l'acide sulfurique dans le vide; ensuite son point de solidification fut déterminé. Voici comme il varie avec la concentration de l'acide:

p. sp. de l'acide nitrique à 0°.	point de sol. du produit nitré.
1.46	213°.2
1.478	212°.0
1.509	205°.0
1.520	154°.2

Ces points de solidification indiquent donc une augmentation rapide de la quantité du produit accessoire; ce dernier n'est cependant pas de l'orthonitracétanilide, mais du dinitracétanilide. En effet, le dosage d'azote dans la masse du point de sol. de 154°.2 donna le résultat suivant:

0.2150 gr. donnèrent 32.2 c.M³. d'azote, temp. 15°.2, press. bar. 770 m.M.

Trouvé: 17.7 % N.

Calculé pour { mononitracétanilide: 15.56
di „ „ : 18.67.

[1]) En vue de la communication très positive de BEILSTEIN et KURBATOW sur la „préparation" de l'orthonitracétanilide par nitration de l'acétanilide, j'ai engagé M. SLUITER à répéter exactement leur méthode, l. c. Il a donc porté en petites portions de l'acétanilide dans le triple poids d'acide nitrique p. s. 1.50 en tenant la température à environ 0°. Le liquide versé dans de l'eau déposa du p. nitracétanilide, qui fut filtré sur le champ; le filtratum fut épuisé avec du chloroforme, qui laissait en effet après évaporation une masse solide ayant un point de fusion de 64—74°. M. SLUITER put cependant en séparer par cristallisations répétées dans du benzène une grande quantité de para-nitracétanilide, tandis qu'à la fin il obtint un résidu qui avait un point de fusion de 110°—115°. Le point de fusion de l'orthonitracétanilide étant de 93°, ce résidu ne peut être cette combinaison ou en contenir une quantité considérable. Probablement, c'est un mélange de p. nitracétanilide avec du dinitracétanilide. H.

Ce dosage indique donc la présence de 67.5 % du corps dinitro. On peut l'isoler en traitant la masse nitrée avec du benzène bouillant, qui ne dissout presque pas le paranitracétanilide. La solution benzénique laisse déposer un produit, fondant à 120° comme le dinitracétanilide, qui peut être purifié par une dissolution nouvelle dans du benzène, et la précipitation de celle-ci avec de l'éther de pétrole.

Les points de solidification de mélanges de dinitracétanilide et de paranitracétanilide sont les suivants:

% de p. nitracétanilide dans le dinitracétanilide	points de sol.
0	118°.0
2.1	116°.8
5.4	115°.2
14.2	119°.0
22.0	135°.2
28.5	148°.0
32.4	156°.2
42.4	167°.0
62.1	189°.0
74.3	199°.4

D'après ce tableau le produit de la nitration contient 31.5 % de paranitracétanilide, parce que son point de sol. fut trouvé à 154°.2, ce qui s'accorde très bien avec le dosage d'azote, indiquant 32.5 %, surtout quand on considère qu'une faute de 0.1 % dans ce dosage correspond à 3 % de dinitro.

Afin de comparer la nitration de l'acétanilide avec celle du paranitracétanilide, nous avons opéré de la manière suivante.

I. Cinq portions de 1 gr. d'acétanilide furent portées à des intervalles de 2 minutes dans le poids décuple d'acide nitrique de 1.52, refroidi à 0°. L'opération terminée en 10 minutes, on versa dans de l'eau. Point de sol. du produit obtenu: 164°, indiquant39.4 % du corps mononitro.

II. Comme I, mais, après l'introduction de la dernière portion, nous avons attendu encore 10 minutes avant de verser dans de l'eau. Point de sol. 156°, indiquant 32.2 % de mononitro.

III. Comme II, mais avec le para-nitracétanilide. Point de sol. 140°, indiquant environ 25 % de mononitro.

On voit par ces exemples que la durée de la nitration a un effet prépondérant sur la nature du produit.

Sur les écarts constatés dans les points de fusion de quelques nouvelles amides dérivant des acides sulfoniques aliphatiques,

PAR *M.* M. DUGUET.

(*Docteures Sciences.*)

Dans une note précédente [1]), intitulée: Sur quelques sulfamides et sulfanilides de la série aliphatique, j'avais constaté des écarts assez prononcés dans les points de fusion de ces substances, en ce sens que ces derniers diminuaient avec l'augmentation de la grandeur moléculaire, sans manifester de tendance au relèvement.

Le fait n'est pas absolument nouveau; il se présente dans certaines séries de corps carbonés, comme je l'ai rappelé dans la note précédente; seulement, toujours on constate que cet abaissement a une limite, et que, à partir d'un certain terme de la série, le point de fusion se relève pour augmenter alors régulièrement avec le poids moléculaire.

L'absence complète d'indices de ce relèvement chez les amides obtenues dans le travail précédent [2]), et la façon accentuée et nette avec laquelle cet abaissement du point de fusion se produit, m'ont engagé à essayer de préparer de nouveaux termes de la série, afin de rechercher s'il ne serait pas possible de formuler une loi générale ou plutôt une règle, relative à la variation de ces points de fusion.

Malheureusement, je m'empresse de le dire, cela n'a pas

---

[1]) Recueil des trav. chim. des Pays-Bas. T XXI p. 75 (1902.)

[2]) Voir le travail in extenso dans les Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, N°. 1, pp. 79—94 (1902).

été le cas; loin de suivre une règle, il semblerait plutôt exister une irrégularité complète dans les points de fusion de ces substances. Pas plus que précédemment je n'ai constaté le relèvement de ces points, ce qui provient probablement de ce que je n'ai pas complété suffisamment les séries; je n'ai pas en effet dépassé le cinquième terme.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus ne manqueront pas d'utilité, les nouvelles substances présentant quelques particularités intéressantes, comme on le verra dans la suite.

Voici les points de fusion des substances dont la préparation a fait l'objet de la note précédente:

		pts de fs.		pts de fs.
Composés normaux	$CH^3SO^2NH^2$	90°	$CH^3SO^2NH.C^6H^5$	99°
	$C^2H^5SO^2NH^2$ ...	58	$C^2H^5SO^2NHC^6H^5$ ...	58
	$C^3H^7SO^2NH^2$ ...	52	$C^3H^7SO^2NHC^6H^5$ ...	—10
Composés Iso	$C^4H^9SO^2NH^2$	14—16	$C^4H^9SO^2NHC^6H^5$ ...	38
	$C^5H^{11}SO^2NH^2$ ...	3	$C^5H^{11}SO^2NHC^6H^5$ ...	42

Comm on le voit, il y a du premier terme au dernier une descente manifeste du point de fusion.

A chacune de ces deux séries, j'ai ajouté les composés isopropyliques et butyliques normaux, ensuite j'ai préparé les naphtylamides de tous ces acides sulfoniques aliphatiques, c'est à dire la combinaison de ces derniers avec l'α naphtylamine.

J'avais pensé que ces composés à grosses molécules et par conséquent à points de fusion plus élevés, présenteraient plus vite aussi le redressement de ces derniers; mais cela n'a pas été le cas, ici aussi la descente du point de fusion se maintient.

Pour préparer ces nouvelles amides, j'ai suivi une marche identique à celle qui m'avait servi à obtenir les premiers termes de la série, je renvoie donc à ma première note pour tout ce qui concerne les détails des opérations.

Je rappellerai seulement qui toutes ces amides se forment par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures des acides sulfoniques correspondants. Les acides sulfoniques nécessaires à l'obtention de ces derniers ont été obtenus généralement par l'oxydation du thiol correspondant. Quant aux anilides

et aux naphtylamides, ce sont des produits de condensation résultant de l'action des chlorures des acides sulfoniques sur l'aniline ou la naphtylamine.

Amide de l'acide β propansulfonique
$C^3H^7SO^2NH^2$.

Le chlorure isopropylsulfonique utilisé pour la préparation de cette substance n'avait pas encore été préparé; c'est un liquide incolore, réfringent, distillant sans décomposition à 79° sous une pression de 18 mm.

L'amide cristallise bien d'un mélange fait en certaines proportions d'éther anhydre et d'éther de pétrole. Elle fond à 60°.

Analyse:

0.2717 gr. de produit ont donné 0.2914 gr. de CO^2 et 0.1817 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 29.15 %, Hydrogène 7.47 %.
Calculé pour $C^3H^9SO^2N$: „ 29.23, „ 7.36.

Cette substance m'a fourni l'occasion de constater un fait qu'il serait intéressant d'élucider: Par l'action de l'ammoniaque sur du chlorure isopropylsulfonique préparé depuis sept ans déjà, j'ai obtenu un corps qui, au lieu de fondre à 60°, comme le précédent, le faisait déjà à la température ordinaire; son point de fusion exact se trouve à 19—20°.

Malheureusement il m'a été impossible d'identifier d'une façon certaine ce produit, par suite d'un accident survenu au cours des opérations. Je n'ai pu en faire qu'une seule analyse élémentaire qui, comme on le voit, fournit un résultat un peu trop fort pour l'hydrogène:

0.2777 gr. de matière ont donné 0.3030 gr. de CO^2 et 0.1983 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 29.3 %, Hydrogène 7.92 %.
Calculé pour $C^3H^9SO^2N$: „ 29.23, „ 7.36.

C'est vainement que j'ai traité le chlorure fraîchement préparé par l'ammoniaque, toujours j'ai obtenu la première substance, fondant à 60°.

Se trouve-t-on là en présence d'un cas de polymérisation de la matiére, provoquée par l'âge du chlorure, âge qui pourrait influer sur l'état d'agrégation de la substance? Actuellement il est difficile de répondre à la question,

été le cas; loin de suivre une règle, il semblerait plutôt exister une irrégularité complète dans les points de fusion de ces substances. Pas plus que précédemment je n'ai constaté le relèvement de ces points, ce qui provient probablement de ce que je n'ai pas complété suffisamment les séries; je n'ai pas en effet dépassé le cinquième terme.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus ne manqueront pas d'utilité, les nouvelles substances présentant quelques particularités intéressantes, comme on le verra dans la suite.

Voici les points de fusion des substances dont la préparation a fait l'objet de la note précédente:

		pts de fs.		pts de fs.
Composés normaux	$CH^3SO^2NH^2$	90°	$CH^3SO^2NH.C^6H^5$	99°
	$C^2H^5SO^2NH^2$ ...	58	$C^2H^5SO^2NHC^6H^5$ ...	58
	$C^3H^7SO^2NH^2$ ...	52	$C^3H^7SO^2NHC^6H^5$ ...	—10
Composés Iso	$C^4H^9SO^2NH^2$	14—16	$C^4H^9SO^2NHC^6H^5$ ...	38
	$C^5H^{11}SO^2NH^2$ ...	3	$C^5H^{11}SO^2NHC^6H^5$ ...	42

Comm on le voit, il y a du premier terme au dernier une descente manifeste du point de fusion.

A chacune de ces deux séries, j'ai ajouté les composés isopropyliques et butyliques normaux, ensuite j'ai préparé les naphtylamides de tous ces acides sulfoniques aliphatiques, c'est à dire la combinaison de ces derniers avec l'α naphtylamine.

J'avais pensé que ces composés à grosses molécules et par conséquent à points de fusion plus élevés, présenteraient plus vite aussi le redressement de ces derniers; mais cela n'a pas été le cas, ici aussi la descente du point de fusion se maintient.

Pour préparer ces nouvelles amides, j'ai suivi une marche identique à celle qui m'avait servi à obtenir les premiers termes de la série, je renvoie donc à ma première note pour tout ce qui concerne les détails des opérations.

Je rappellerai seulement qui toutes ces amides se forment par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures des acides sulfoniques correspondants. Les acides sulfoniques nécessaires à l'obtention de ces derniers ont été obtenus généralement par l'oxydation du thiol correspondant. Quant aux anilides

et aux naphtylamides, ce sont des produits de condensation résultant de l'action des chlorures des acides sulfoniques sur l'aniline ou la naphtylamine.

Amide de l'acide β propansulfonique
$C^3H^7SO^2NH^2$.

Le chlorure isopropylsulfonique utilisé pour la préparation de cette substance n'avait pas encore été préparé; c'est un liquide incolore, réfringent, distillant sans décomposition à 79° sous une pression de 18 mm.

L'amide cristallise bien d'un mélange fait en certaines proportions d'éther anhydre et d'éther de pétrole. Elle fond à 60°.

Analyse:
0.2717 gr. de produit ont donné 0.2914 gr. de CO^2 et 0.1817 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 29.15 %, Hydrogène 7.47 %.
Calculé pour $C^3H^9SO^2N$: „ 29.23, „ 7.36.

Cette substance m'a fourni l'occasion de constater un fait qu'il serait intéressant d'élucider: Par l'action de l'ammoniaque sur du chlorure isopropylsulfonique préparé depuis sept ans déjà, j'ai obtenu un corps qui, au lieu de fondre à 60°, comme le précédent, le faisait déjà à la température ordinaire; son point de fusion exact se trouve à 19—20°.

Malheureusement il m'a été impossible d'identifier d'une façon certaine ce produit, par suite d'un accident survenu au cours des opérations. Je n'ai pu en faire qu'une seule analyse élémentaire qui, comme on le voit, fournit un résultat un peu trop fort pour l'hydrogène:

0.2777 gr. de matière ont donné 0.3030 gr. de CO^2 et 0.1983 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 29.3 %, Hydrogène 7.92 %.
Calculé pour $C^3H^9SO^2N$: „ 29.23, „ 7.36.

C'est vainement que j'ai traité le chlorure fraîchement préparé par l'ammoniaque, toujours j'ai obtenu la première substance, fondant à 60°.

Se trouve-t-on là en présence d'un cas de polymérisation de la matière, provoquée par l'âge du chlorure, âge qui pourrait influer sur l'état d'agrégation de la substance? Actuellement il est difficile de répondre à la question,

d'autant plus que les essais que j'ai tentés afin de changer le point de fusion de la variété fondant à 60°, n'ont pas réussi. Force m'est donc d'attendre le résultat de nouvelles recherches avant de pouvoir donner une explication de ce fait.

Phénylamide de l'acide β propansulfonique
$C^3H^7SO^2 . NHC^6H^5$.

Cette substance se présente en feuillets blancs nacrés, fondant à 84°.

Elle présente les mêmes caractères de solubilité que ceux des phénylamides et naphtylamides homologues, et qui ont été décrits dans le travail précédent.

Analyse:
0.2442 gr. de subst. ont donné 0.4861 gr. de CO^2 et 0.1471 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 54.28 %, Hydrogène 6.66 %.
Calculé pour $C^9H^{13}SO^2N$: „ 54.27, „ 6.53.

Naphtylamide-1- de l'acide β propansulfonique
$C^3H^7SO^2 . NH . C^{10}H^7$.

Cristallise bien d'un mélange d'eau et d'alcool en fines petites aiguilles, fondant à 134°.

Analyse:
0.2428 gr. de subst. ont donné 0.1356 gr. de H^2O et 0.5576 gr. de CO^2.
Trouvé: Carbone 62.62 %, Hydrogène 6.2 %.
Calculé pour $C^{13}H^{15}SO^2N$: „ 62.65, „ 6.06.

Amide de l'acide butansulfonique normal
$C^4H^9SO^2NH^2$.

Le chlorure butylsulfonique normal, utilisé pour la préparation de cette substance, est un liquide mobile, très réfringent et qui distille à 96—97° sous 18 mm. de pression.

L'amide cristallise d'un mélange d'éther anhydre et de ligroïne en paillettes blanches soyeuses, fondant à 45°.

Analyse:
0.2143 gr. de subst. ont donné 0.2743 gr. de CO^2 et 0.1611 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 34.90 %, Hydrogène 8.30 %.
Calculé pour $C^4H^{11}SO^2N$: „ 34.99, „ 8.08.

Phénylamide de l'acide butansulfonique normal
$C^4H^9SO^2NHC^6H^5$.

Huile épaisse qui, après purification et dessication, ne se solidifie que sous un froid d'au moins —35°.

La détermination exacte du point de fusion de cette substance présente quelques difficultés, cette matière devenant butyreuse avant de fondre; il paraît se trouver entre — 10° et — 15°.

Analyse:
0.218 gr. de subst. ont donné 0.4505 gr. de CO^2 et 0.1436 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 56.31 %, Hydrogène 7.29 %.
Calculé pour $C^{10}H^{15}SO^2N$: „ 56.33, „ 7.05

Naphtylamide-1- de l'acide butansulfonique normal
$C^4H^9SO^2 . NH . C^{10}H^7$.

Cristallise de ses solutions diluées formées d'eau et d'alcool en paillettes blanches à l'aspect gras, fondant à 60°.5.

Analyse:
0.2135 gr. de matière ont donné 0.5008 gr. de CO^2 et 0.1275 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 63.93 %, Hydrogène 6.60 %.
Calculé pour $C^{14}H^{17}SO^2N$: „ 63.87, „ 6.46.

Pour pouvoir comparer utilement les différents points de fusion chez ces trois séries d'amides, il était nécessaire de compléter tout d'abord les termes de la série chez les naphtylamides; il restait donc à préparer les composés méthylique, éthylique, propylique, isobutylique et isoamylique de ce groupe de corps.

Voici énumérées brièvement les propriétés de ces nouvelles substances:

Naphtylamide-1- de l'acide méthansulfonique
$CH^3SO^2 . NH . C^{10}H^7$.

Cette substance cristallise bien d'un mélange d'eau et d'alcool en fines aiguilles soyeuses, fondant à 125—126°.

Analyse:
0.246 gr. de matière ont donné 0.5378 gr. de CO^2 et 0.1148 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 59.59 %. Hydrogéne 5.16 %.
Calculé pour $C^{11}H^{11}SO^2N$: „ 59.67, „ 4.98.

Naphtylamide-1- de l'acide éthansulfonique
$C^2H^5 . SO^2 . NH . C^{10}H^7$.

Longs prismes incolores, groupés en mâcles, fondant à 66°.

Analyse :

0.2098 gr. du produit ont donné 0.4701 gr. de CO^2 et 0.111 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 61.12 %, Hydrogène 5.86 %.
Calculé pour $C^{12}H^{13}SO^2N$: „ 61.25, „ 5.53.

Naphtylamide-1- de l'acide α propansulfonique
$C^3H^7SO^2 . NH . C^{10}H^7$.

Prismes incolores fondant à 60°.

Analyse:

0.2071 gr. de subst. ont donné 0.476 gr. de CO^2 et 0.1177 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 62.67 %, Hydrogène 6.22 %.
Calculé pour $C^{13}H^{15}SO^2N$: „ 62.65, „ 6.06.

Naphtylamide-1- de l'acide β méthylpropan-α-sulfonique (isobutyl) $C^4H^9SO^2NH . C^{10}H^7$.

Paillettes blanches fondant à 107°.

Analyse:

0.2103 gr. de matière ont donné 0.4913 gr. de CO^2 et 0.1268 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 63.72 %, Hydrogène 6.65 %.
Calculé pour $C^{14}H^{17}SO^2N$: „ 63.82, „ 6.5.

Naphtylamide-1- de l'acide β méthylbutan- δ-sulfonique (isoamyl): $C^5H^{11}SO^2NHC^{10}H^7$.

Paillettes blanches nacrées fondant à 90—91°.

Analyse:

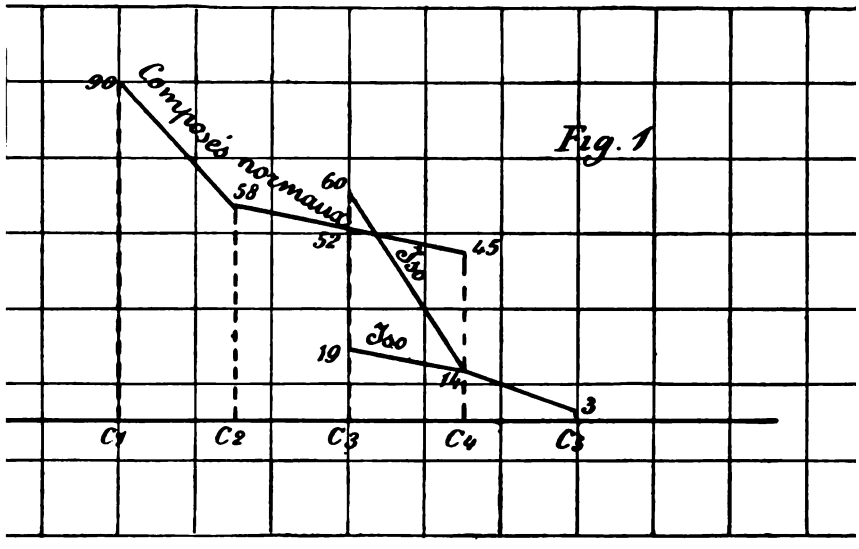
0.2449 gr. de subst. ont donné 0.5831 gr. de CO^2 et 0.155 gr. de H^2O.
Trouvé: Carbone 64.93 %. Hydrogène 7.02 %.
Calculé pour $C^{15}H^{19}SO^2N$: „ 64.98, „ 6.86.

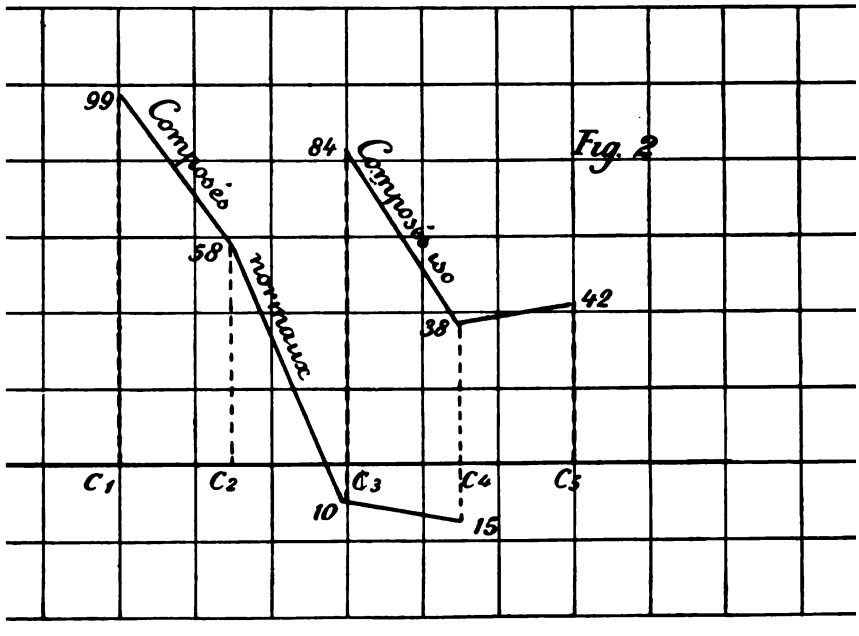
Rappelons sous forme de tableau les points de fusion de ces nouvelles naphtylamides.

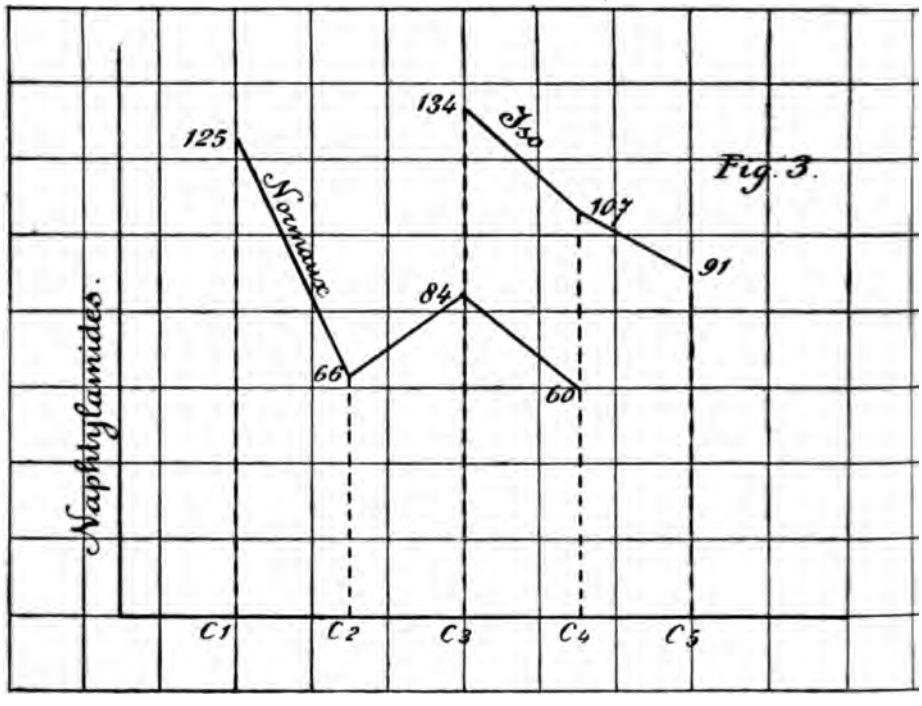
		pts. d. fs.			pts. d. fs.
Composés normaux	$CH^3SO^2 . NH . C^{10}H^7$	125°.	Composés iso	$C^3H^7SO^2 . NH . C^{10}H^7$.	134°
	$C^2H^5SO^2 . NH . C^{10}H^7$ ...	66°.		$C^4H^9SO^2 . NH . C^{10}H^7$.	107°
	$C^3H^7SO^2 . NH . C^{10}H^7$....	84°.		$C^5H^{11}SO^2 . NH . C^{10}H^7$.	91°
	$C^4H^9SO^2 . NH . C^{10}H^7$....	60°.			

Pour pouvoir comparer ces points de fusion avec ceux des termes analogues précédemment obtenus, il est nécessaire de les représenter graphiquement. En prenant pour abcisses le

nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule, et pour ordonnées les points de fusion correspondants, on obtient les figures suivantes:







Comme on peut en juger, l'examen de ces schémas ne permet guère d'en tirer une loi générale. Tout ce que l'on peut constater, c'est un abaissement continuel du point de fusion chez ces trois séries de substances. Le moment où cet abaissement cesse pour faire place à un relèvement ne se voit pas ici, comme nous l'avons déjà dit au début de cette note. Ce relèvement doit évidemment se faire, mais il est fort probable qu'il a lieu ici à partir d'un terme de la série plus élevé que dans la plupart des autres groupes de substances, où l'on constate un phénomène analogue. D'ailleurs les phénylamides semblent déjà montrer chez les composés iso un tendance au redressement de la courbe, et cela à partir du quatrième terme, (pts de fs.: 38° et 42°).

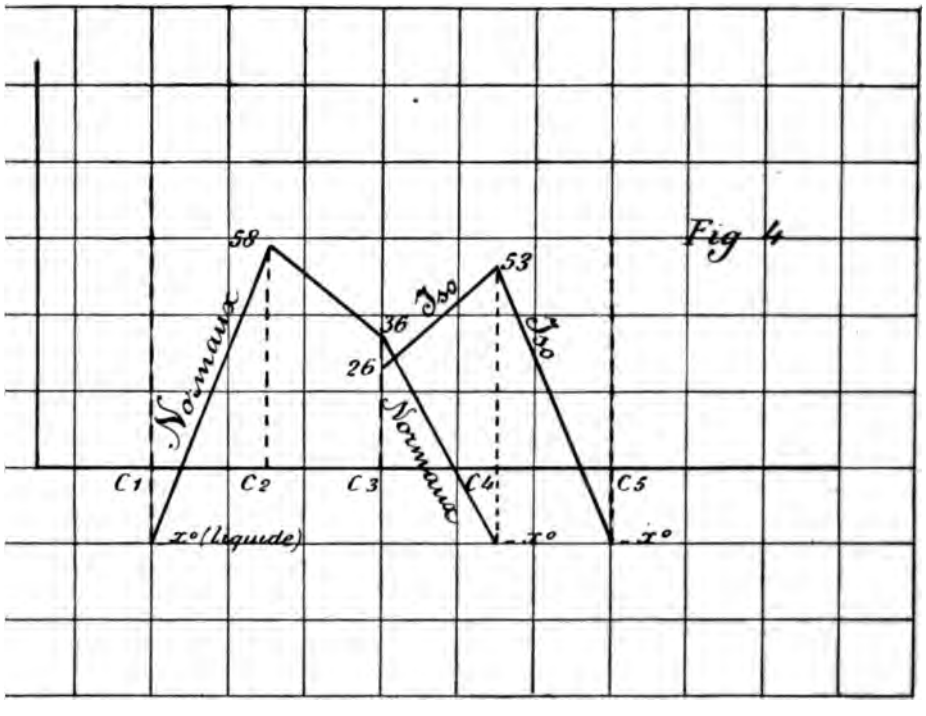
Si l'on compare les points de fusion des phénylamides des acides sulfoniques gras avec ceux de leurs isomères, c'est à dire avec les amides dérivant de l'acide benzène-sulfo-

nique et dont le type est $C^6H^5SO^2NH.R$ (R = radical hydrocarboné de la série aliphatique), on constate un phénomène à peu près semblable.

Parmi les termes connus dans ce groupe de substances, nous n'avons trouvé que les suivants:

Méthylamide [1]) de l'ac. benzène-sulfonique.	$C^6H^5SO^2.NH.CH^3$:	liquide
Éthylamide [2]) „ „ „	$C^6H^5.SO^2.NHC^2H^5$:	F = 58°
Propylamide [3]) „ „ „	$C^6H^5SO^2.NH.C^3H^7$.	F = 36°
Isopropylamide [3]) „ „	id.	F = 26°
Butylamide [3]) (normal) „	$C^6H^5SO^2.NH.C^4H^9$:	liquide
méthylpropylamide (isobutyl) [4]) „	id.	F = 53°
méthylbutylamide (isoamyl) [4]) „	$C^6H^5SO^2.NH.C^5H^{11}$:	liquide.

En représentant graphiquement les points de fusion des substances signalées ci-dessus, on obtient le schéma suivant:



[1]) R. 3, 16. [2]) R. 3, 13
[3]) C, 1899, [2], 867 et 868.
[4]) C. 1897 [2], 848.

Comme on le voit, à part le premier terme qui est liquide, il y a ici aussi une descente manifeste de la ligne reliant ces pts de fs., sans aucun indice de son redressement.

Enfin nous ferons une dernière remarque concernant les amides qui ont fait l'objet de ce travail. Tandis que chez les sulfamides la ligne des pts de fs. des composés iso se trouve en dessous de celle des composés normaux, chez les phényl- et naphtylamides c'est le contraire qui a lieu. Là, les composés isopropyliques, isobutyliques et isoamyliques possèdent un pt de fs. plus élevé que celui de leurs isomères normaux. L'inverse semblant plutôt devoir se produire, ce fait pourrait peut être s'expliquer, si réellement ces amides et en particulier les composés iso, possédaient deux pts de fs., comme je crois l'avoir constaté chez l'isopropylsulfamide, dont l'un (60°) est supérieur à celui du composé normal (52°). En d'autres termes, comme nous l'avons déjà dit, les écarts si considérables observés dans les pts de fs. des substances qui nous occupent, s'expliqueraient par la propriété qu'elles posséderaient de se présenter sous des états de polymérisation différents. Dans le but de rechercher s'il en était réellement ainsi, j'ai déterminé le poids moléculaire de quelques-unes de ces substances. Si en réalité la descente du pt de fs. avec l'élévation du poids moléculaire est provoquée par une polymérisation des premiers termes de la série, c'est à dire de ceux qui possèdent le pt de fs. le plus élevé, on doit trouver pour ces substances des grandeurs moléculaires supérieures à celles qui correspondent à leurs poids moléculaires.

La détermination de ces derniers ne pouvait se faire pratiquement que par cryoscopie ou par ébullioscopie, les autres procédés n'étant pas applicables dans le cas présent. Le premier procédé a été employé de préférence.

J'ai expérimenté principalement sur les naphtylamides des acides sulfoniques gras; les résultats fournis par quelques-unes seulement de ces amides suffisent en effet pour éclairer la question.

Voici les résultats que nous ont donné les déterminations cryoscopiques faites sur six de ces amides:

Première détermination:

Substance employée: Naphtylamide-1- de l'acide méthansulfonique.

Poids moléculaire calculé d'après la formule: $CH^3SO^2NH.C^{10}H^7 = 221$.

Solvant employé pour toutes ces substances: benzène.

Poids de solvant employé	16.854 gr.
„ „ subst. employée	
Dissoute dans 100 gr. du solvant	0.4158 gr.
Point de congélation du solvant	3°.673
„ „ „ „ solvant avec subst. .	3°.583
Abaissement	0°.092.

En appliquant à ce résultat la formule générale servant à la détermination du poids moléculaire: $M = \frac{TP}{C}$, on trouve $M = 225.6$.

T = abaissement moléculaire (pour le benzène = 50).
C = abaissement du point de congélation.
P = poids de subst. dissoute dans 100 gr. de solvant.
M = poids de la molécule-gramme de la subst. à déterminer.

Deuxième détermination:

Substance employée: Naphtylamide-1- de l'acide éthansulfonique.

Poids moléculaire calculé d'après la formule: $C^2H^5SO^2NH.C^{10}H^7 = 235$.

	1er essai		2ème essai	3ème essai	4ème essai	
de solvant . . .	16.33	id.	16.252	16.33	16.252	id.
„ substance 00 gr. de solvant.	0.2804	id.	0.3821	0.9773	1.1389	id.
de congélation solvant	3°.610	3.610	3.603	3.610	3.603	3.603
cong. du solvant : la substance.	3°.548	3.549	3.522	3.422	3.395	3.398
sement	0.°062	0.061	0.081	0.188	0.208	0.205
moléculaire uvé:	M = 226	230	236	260	271	272

Troisième détermination:

Substance employée: Naphtylamide-1 de l'acide α propansulfonique.

Poids moléculaire calculé d'après la formule: $C^4H^7SO^2 . NH . C^{10}H^7$ = 249.

	1er essai		2ième essai		3ième essai
Poids de solvant . . .	17.058	id.	id.	id.	16.283
„ „ subst. dans 100 gr. de solvant . .	0.3171	id.	1.0065	id.	1.541
Pt de cong. du solvant	3.°682	3.684	3.682	3.682	3.683
„ „ „ „ „ avec la subst.	3.°620	3.620	3.512	3.515	3.411
Abaissement	0.°062	0.064	0.170	0.167	0.272
Poids mol. trouvé:	M = 255.6	247.7	296	301	319

Quatrième détermination:

Substance employée: Naphtylamide-1 de l'acide isobutansulfonique.

Poids moléculaire calculé d'après la formule: $C^4H^9SO^2 . NHC^{10}H^7$ = 263.

	1er essai		2ième essai		3ième essai	4ième essai	
Poids de solvant . . .	16.143	id.	16.62	id.	16.143	16.62	i
„ „ subst. dans 100 gr. de solvant .	0.2905	id.	0.5511	id.	0.6553	1.2322	i
Pt de cong. du solvant	3.°60	id.	3.557	3.557	3.600	3.557	3.
„ „ „ „ „ avec subst.	3.°54	id.	3.448	3.450	3.475	3.348	3.
Abaissement	0.°06	id.	0.109	0.107	0.125	0.209	0.
Poids mol. trouvé:	M = 242		253	257.4	262	294.7	2

Cinquième détermination:

Substance employée: Naphtylamide-1 de l'acide isoamylsulfonique.

Poids moléculaire calculé d'après la formule: $C^5H^{11}SO^2 . NH . C^{10}H^7$ = 277.

	1er essai		2ième essai
Poids de solvant	16.817	id.	id.
Poids de subst. dans 100 gr. de solvant.	0.3442	id.	0.9294
de cong. du solvant	3.°671	3.671	3.671
» » » » avec la substance	3.°610	3.611	3.510
Abaissement	0.°061	0.060	0.161
Poids moléculaire trouvé:	M = 282.1	286.8	289

Sixième détermination:

Substance employée: Phénylamide de l'acide isopropansulfonique.

Poids moléculaire calculé d'après la formule: $C_3H_7SO_2 . NHC_6H_5 = 199$.

	1er essai		2ième essai		3ième essai	
Poids de solvant	16.401	id.	15.778	id.	id.	id.
Poids de subst. dans 100 gr. de solvant	0.231	id.	0.8936	id.	1.4336	id.
de cong. du solvant	3.°675	3.675	3.676	3.676	3.676	3.676
» » » » avec substance	3.°615	3.616	3.498	3.500	3.410	3.408
Abaissement	0.°06	0.059	0.178	0.176	0.266	0.268
Poids mol. trouvé:	M=192.5	196	251	253	270	267

Septième détermination: (par ébullioscopie).

Substance employée: la même que la précédente. Poids mol. = 199.

	1er essai	2ième essai	3ième essai	4ième essai	
Poids de solvant	15.752	14.906	id.	15.752	id.
Poids de subst. dans 100 gr. de solvant.	0.278	0.8741	1.5933	1.8404	id.
t. d'ébullition du benzène avec la substance	0.°823	1.014	1.076	0.986	0.988
t. d'ébullition du benzène . .	0.°789	0.920	0.920	0.789	0.789
Élévation du pt d'ébullition .	0.°034	0.094	0.156	0.197	0.199
Pression barométrique au commencement de l'expérience	758.7 m.m.	762.1	762.1	758.7	id.
Pression barométrique lors de la 2ième détermination	758.6 m.m.	761.6	761.1	758.6	id.
Différence	0.1 m.m.	0.5 m.m.	1 m.m.	0.1 m.m.	id.
Poids moléculaire trouvé:	M = 200.6	214.1	231.4	245.6	243

Disons tout de suite, comme on peut en juger par l'examen de ces résultats, que les chiffres trouvés pour les substances expérimentées sont sensiblement les mêmes que ceux de leurs poids moléculaires, mais pour autant seulement que l'on opère sur des solutions extrêmement diluées.

Dans ces conditions, comme on peut le constater, les substances à pts de fs. élevés, se comportent de la même façon que celles occupant l'autre extrêmité de la chaîne; pour les unes comme pour les autres les nombres trouvés correspondent à peu de chose près au poids moléculaire de ces substances. Donc il semblerait ne pas y avoir polymérisation chez les premiers termes de la série, et l'abaissement du pt de fs. serait alors dû à une autre cause.

Mais, comme je viens de le dire, l'exactitude des résultats ne se maintient que pour des dilutions très grandes; il faut que le poids de substance dissoute dans 100 gr. de solvant ne dépasse pas 0.5 à 0.6 gr.; au delà de 1 gr. on obtient des poids moléculaires trop forts, et, comme on pourra le constater, toutes les substances expérimentées se comportent de même, c'est à dire que chez elles le coefficient d'abaissement $\frac{C}{P}$ augmente avec la dilution.

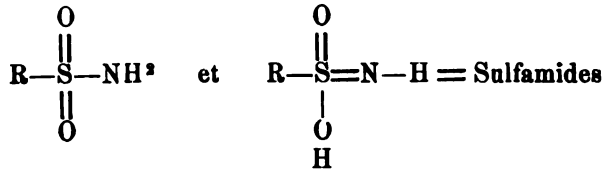
Or, on sait, d'après les travaux de Raoult, que ces coefficients d'abaissement, déterminés pour différentes substances dans un même dissolvant, ont une valeur sensiblement constante et indépendante de la concentration, du moment où celle-ci ne dépasse pas une certaine limite; cette augmentation du poids moléculaire avec la concentration ne se manifesterait en général que pour des abaissements du point de congélation supérieurs à trois ou quatre degrés, c'est à dire donc pour des concentrations bien supérieures à celles auxquelles elle apparaît dans le cas présent.

Cette remarque serait générale, et il n'y aurait d'exception que pour certaines substances hydroxylées neutres, pour lesquelles le coefficient d'abaissement croîtrait avec la dilution et plus rapidement qu'elle. Or bien que l'on n'ait

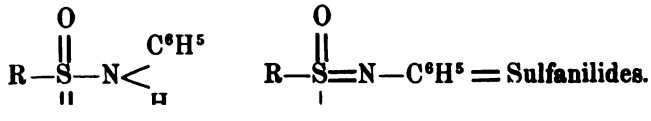
pas à faire ici à de semblables substances, on constate cependant le même phénomène, accusé d'une façon très nette pour des accroissements de concentration excessivement faibles.

Il ressort de là que, bien que les nombres trouvés soient loin de correspondre à une grandeur moléculaire double, ils semblent cependant indiquer chez ces corps une grande tendance à se polymériser en solution encore relativement diluée. Ajoutons de plus que du fait que ces substances ne sont pas polymérisées en solution très diluées, il ne ressort nullement qu'elles ne le sont pas d'avantage lorsqu'elles se trouvent à l'état solide.

En résumé, ces résultats ne nous permettent donc pas d'en tirer une conclusion certaine, et si l'on renonce à expliquer les écarts constatés dans les pts de fs. de ces substances par des états de polymérisation différents, on peut à la rigueur en chercher la raison dans des phénomènes de tautomérie, que l'on peut supposer exister chez ces amides, car bien qu'elles ne présentent pas d'isomérie stéréochimique (elles ne possèdent en effet ni carbone, ni azote asymétrique), on peut cependant leur attribuer deux formules de constitution aussi bien pour les sulfamides que pour leurs anilides:



I II



Comme on le voit, le passage d'une formule à l'autre pourrait donc se faire seulement par déplacement d'un atome de H et par simple modification des liaisons. Pour arriver à prouver cette transposition, il faudrait tout d'abord pouvoir provoquer chez une quelconque de ces amides le passage d'un de ses points de fusion à l'autre, en la soumettant à différents traitements. Jusque maintenant les essais auxquels j'ai soumis l'isopropylsulfamide, fondant à 60°, pour la faire repasser à la variété fondant à 19°, sont restés infructueux, ce qui n'infirme en rien cependant la possibilité de l'existence de deux pts de fs. chez cette substance. La difficulté est sans doute de trouver les conditions pouvant amener une modification dans son état d'agrégation.

Dans tous les cas, comme on le voit, cette question est encore loin d'être résolue, et exigerait pour cela des résultats plus probants que ceux auxquels nous sommes arrivés. Mais tout incomplets que soient ces résultats, ils nous auront cependant ouvert la voie pour d'autres recherches qui nous permettront peut-être plus tard d'élucider cette question.

En terminant cette note, qu'il me soit permis d'adresser ici mes vifs remerciments à Monsieur le professeur Spring pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me donner au cours de ce travail.

Février 1906.

Université de Liège.
Institut de chimie générale.

Les transformations des sels de l'acide pyruvique,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

(*Quatrième Mémoire*).

L'eau de cristallisation du parapyruvate de baryte. Pour contrôler encore les faits signalés dans ce Rec. XX, p. 384, j'ai dosé la quantité d'eau que le composé perd par le séchage sur l'acide sulfurique. Je me suis servi dans ce but de deux échantillons du sel; l'un est obtenu par la condensation du parapyruvate de baryte avec de la baryte et l'autre par la condensation spontanée de ce sel.

1.0344 gr. (obtenus par condensation avec de la baryte) perdirent sur l'acide sulfurique 0.1407 gr.

0.5927 gr. (obtenus par condensation spontanée) de même 0.0831 gr.

Trouvé: H_2O 13.60, 14.04.

Calculé pour $C_6H_6O_6Ba + 4\,H_2O$: $3\,H_2O$ 14.10.

0.3043 gr., séchés de cette manière, donnèrent 0.2146 gr. $BaSO_4$.

Trouvé: Ba 41.31.

Calculé pour $C_6H_6O_6Ba + H_2O$: Ba 41.64.

Il paraît que le produit dont je me suis servi autrefois n'était pas encore totalement constant à l'air.

D'abord la formule $(C_6H_6O_6Ba + 4\,H_2O)_2$ pour le para-

pyruvate de baryte m'avait paru probable; il résulte de ces déterminations qu'elle ne saurait être juste.

L'action du cyanure de potassium sur le pyruvate de baryte. Il y a déjà quelque temps que j'ai communiqué [1]) que le parapyruvate de baryte, obtenu par l'action d'une petite quantité de cyanure de potassium sur le pyruvate de baryte, n'est pas totalement pur et contient un composé qui ne se dissout pas, ou peu, dans l'eau bouillante. En dissolvant ce corps dans de l'acide chlorhydrique, et en évaporant la solution obtenue sur de l'acide sulfurique et de la chaux vive, on obtient un résidu qui, par extraction à l'éther, donne un sirop cristallisant bientôt. Le point de fusion des cristaux n'est pas net; ils deviennent humides à 100° environ et se décomposent ensuite à 180°. Pour me procurer une plus grande quantité de ce corps, j'ai opéré de la manière suivante. A une solution de pyruvate de baryte, obtenue par neutralisation avec du carbonate de baryte de 50 gr. d'acide pyruvique, dilués par 500 c.c. d'eau, on ajouta 50 gr. de cyanure de potassium, dissous dans une petite quantité d'eau. La solution se colore un peu en brun, s'échauffe de quelques degrés et dépose après quelques moments un précipité blanc amorphe. Après quelques jours on voit que le précipité se transforme lentement en aiguilles groupées en sphères. Le procès commence à la surface où la solution de cyanure de potassium surnage. La solution doit être mise dans un vase clos. Après quelques jours, quand le précipité s'est transformé totalement, les aiguilles sont filtrées, lavées et ensuite dissoutes dans de l'acide chlorhydrique. Cette solution est extraite à diverses reprises à l'éther. Après distillation de l'éther, on obtient un sirop qui cristallise bientôt. La masse est dissoute dans l'eau bouillante, et cette solution, placée sur de l'acide sulfurique, donne de beaux cristaux. Après séchage sur de l'acide sulfurique,

---

[1]) Ce Rec. XX, p. 377.

ils deviennent humides à 100° environ et se décomposent à 180°. Ils contiennent une demi-molécule d'eau de cristallisation, comme il ressort des déterminations suivantes.

1.2275 gr. perdirent en poids par échauffement à 98° 0.0520 gr.
0.1941 „ donnèrent 0.2770 gr. CO_2 et 0.0779 gr. H_2O.
0.3500 „ „ 0.5024 gr. CO_2 et 0.1409 gr. H_2O.
Trouvé: H_2O 4.2; C 38.9, 39.1; H 4.5, 4.5.
Calculé pour $C_7H_8O_7 + {}^1/_2 H_2O$: H_2O 4.2; C 39.1; H 4.35.

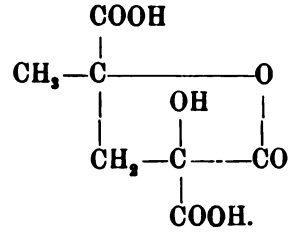
0.3308 gr. séchés à 98°, donnèrent 0.4975 gr. CO_2 et 0.1222 gr. H_2O.
0.2550 „ „ „ „ „ 0.3820 gr. CO_2 et 0.1020 gr. H_2O.
Trouvé: C 41.0, 40.9; H 4.1; 4.4.
Calculé pour $C_7H_8O_7$: C 41.2; H 3.9.

0.2520 gr. du corps anhydre, dissous dans 11.12 gr. d'acide acétique, donnèrent une dépression du point de congélation de 0°.44.
Trouvé: poids moléculaire 201.
Calculé pour $C_7H_8O_7$: „ „ 204.

Après les séchage à 98°, le corps se décompose à 195°. La solution aqueuse du composé, évaporée au bain-marie, donne aussi des cristaux du point de décomposition de 195°. Le titrage indique que le corps est bibasique, et qu'il devient tribasique après un échauffement avec de l'alcali en excès. 0.8555 Gr. du corps anhydre ont été neutralisés par 85 c.c. de KOH $^1/_{10}$ n.; après un échauffement avec de la potasse caustique en excès 39.3 c.c. de KOH $^1/_{10}$ n. ont été neutralisés en plus. Calculé pour $C_7H_8O_7$ bibasique: 83.8 c.c.; tribasique 125.7 c.c. La solution chauffée avec de la potasse caustique en excès a donné pas extraction à l'éther, après l'addition d'acide chlorhydrique, le corps primitif.

Le composé se forme aussi par l'action du cyanure de potassium sur le parapyruvate de baryte, et il y a lieu d'admettre que le précipité amorphe, qui se forme tout de suite après l'addition du cyanure de potassium au pyruvate de baryte, est le parapyruvate de baryte. Autrefois j'ai déjà indiqué, que le parapyruvate de baryte ne donne pas l'acide pyruvique sous l'action du cyanure de potassium. Il en résulte que le parapyruvate de baryte est le produit intermédiaire lors de la formation de ce corps lactonique.

La formule suivante est très vraisemblable:



C'est l'α. γ.-lactone de l'acide α. γ. dioxybutane. α. α. γ. tricarbonique. Je tâcherai de prouver que cette formule corres pond à la constitution du corps.

Buitenzorg, Février 1906.

Les alcaloïdes du coca,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

La quantité des alcaloïdes dans les feuilles de coca peut dépendre, sauf des conditions extérieures de la plante, de l'âge des feuilles cueillies, de l'âge et des espèces de la plante. Je veux communiquer quelques observations sur la variation des alcaloïdes, due à l'âge des feuilles et des plantes.

L'influence de l'âge de la feuille sur la quantité des alcaloïdes.

Quoiqu'on sache déjà depuis la recherche de M. GRESHOFF, que la quantité des alcaloïdes en pourcents diminue avec l'âge de la feuille, on ne sait pas encore de combien est cette diminution. Elle peut être causée par une perte d'alcaloïde ou par l'accroissement de la feuille. Il est intéressant de savoir quelle est la véritable cause.

Les feuilles examinées provenaient de plantes agées de 2 ans 5.5 mois. On s'est procuré de la manière suivante les échantillons de feuilles nécessaires pour cet examen. En allant de haut en bas on a divisé les feuilles de la plante suivant leur âge en différentes sections; à la feuille du sommet, à peine déployée ou non encore déployée, on a donné le numéro un. Elles furent séchées sur de la chaux vive, ce qui ne donne que des pertes insignifiantes en alcaloïdes, comme je l'ai constaté. Ensuite les alcaloïdes ont été dosés, tandis qu'en même temps le poids de 100—150 feuilles de chaque échantillon a été déterminé. Voici les résultats. La quantité des alcaloïdes est indiquée pour les feuilles sèches.

Numéro de la feuille.	Pourcents en alcaloïdes.	Poids d'une feuille fraîche.	Pourcents d'eau dans les feuilles.	Poids d'une feuille sèche.
1	4.70	16.6 mgr.	78.8	3.5 mgr.
2	2.98	39.— »	75.9	9.4 »
3	2.05	47.— »	72.1	12.9 »
4	1.44	51.5 »	68.2	16.4 »
5	1.34	56.— »	66.4	18.8 »
6	1.32	59.— »	65.2	20.5 »
7	1.25	60.— »	64.8	21.1 »
8	1.22	57.5 »	65.4	19.9 »

Les feuilles 6, 7 et 8 ne diffèrent que peu en poids; elles sont totalement développées.

En calculant maintenant la quantité des alcaloïdes pour le poids de la feuille sèche totalement développée (en moyenne 20.5 mgr.), il est possible d'obtenir la réponse souhaitée.

Numéro de la feuille.	Pourcents en alcaloïdes.
1	0.80
2	1.34
3	1.29
4	1.15
5	1.23
6	1.32
7	1.29
8	1.18

La quantité des alcaloïdes s'accroît du numéro 1 au numéro 2, et elle montre pour les autres feuilles de petites différences qui font voir que la quantité des alcaloïdes ne diminue pas ou peu. La diminution des pourcents d'alcaloïde dans les feuilles avec l'âge est donc causée par leur acroissement Il n'y a pas ou peu de perte d'alcaloïde. Il est aussi nécessaire d'indiquer que les alcaloïdes se forment exclusivement dans la feuille du sommet.

Quoique la teneur en alcaloïde jusqu'à la huitième section ne diminue pas, il est encore possible que plus tard, quand

la feuille meurt, l'alcaloïde disparaisse. Pour résoudre cette question on s'est procuré un échantillon de feuilles qui avaient déjà jauni; il y en avait quelques-unes qui avaient encore quelques taches vertes. On a trouvé 0,87 % d'alcaloïde, calculés pour la matière sèche (quantité d'eau 53.3 pourcents).

Aussi dans des feuilles totalement jaunes la présence d'alcaloïde peut être facilement démontrée par la solution de Mayer. Un échantillon du N°. 8 et des numéros suivants contenait 1.35 pourcent d'alcaloïde dans le matière sèche [1]). Ainsi la quantité de l'alcaloïde diminue lentement et il en reste encore dans la feuille morte.

L'influence de l'âge de la plante sur la quantité de l'alcaloïde dans les feuilles.

La teneur en alcaloïde diminuant avec l'âge de la feuille, il est nécessaire pour comparer les résultats, de cueillir des feuilles d'âge égal. On pourrait croire que les feuilles du sommet, puisqu'elles contiennent la plus grande quantité d'alcaloïde, nous donneraient le plus rapidement la solution de la question. Mais de petites différences en âge donnant de grandes différences dans la quantité des alcaloïdes, les erreurs seraient faciles. Du reste il faut cueillir un grand nombre de ces feuilles avant d'obtenir 50 gr. de feuilles fraîches On s'est donc décidé de cueillir de trois plantations de différents âges les cinq premières feuilles. Les feuilles ont été dosées fraîchement cueillies (on avait démontré auparavant que la quantité d'eau qu'elles contiennent n'occasionne pas de fautes). L'addition de l'eau pour séparer l'éther n'était pas nécessaire.

---

[1]) Ces deux analyses ont été exécutées avec de la matière fraîche, non séchée d'avance. On calcula des chiffres indiqués ci-dessus qu'un échantillon de cinq feuilles contiendrait 1.92 % d'alcaloïde, tandis que l'analyse d'un échantillon de ces feuilles donna 2.34 %. La matière analysée était fraîchement cueillie, non séchée d'avance.

La table suivante donne les résultats obtenus. La quantité d'alcaloïde est calculée pour la matière sèche.

Age des plantes	1 an 5.5 mois	2 ans 5.5 mois	environ 20 ans
Pourcents en alcaloïde	2.25	2.10 et 2.34	2.04.

La matière des plantes de 2 ans 5.5 mois a été obtenue de deux plantations différentes.

Il suit de ces données que la quantité d'alcaloïde ne varie pas avec l'âge, car il faut encore indiquer que les plantes de 20 ans environ n'ont pas eu d'engrais dans les derniers temps, tandis que les autres ont eu du sulfate d'ammonium.

L'altération de l'alcaloïde avec l'âge de la feuille.

Quoique la quantité d'alcaloïde reste environ constante de la deuxième jusqu'à la huitième feuille, il est encore bien possible que sa composition s'altère. L'alcaloïde brut contient de la cocaïne, de la cinnamylcocaïne et de l'isotropylcocaïne. Les quantités d'alcaloïde obtenues dans les dosages ont servi pour la détermination de la quantité de cinnamylcocaïne. Pour cela l'alcaloïde, quelques décigrammes, est décomposé par l'hydrate de potassium dilué, et la solution obtenue est évaporée au bain-marie. On ajoute au résidu de l'acide chlorhydrique fort, du tétrachlorocarbone et puis un excès de brome en solution tétrachlorocarbonique. Après 24 heures de repos dans l'obscurité dans un flacon bouché, la quantité de brome libre qui reste est dosée par titrage; on en déduit la quantité de brome qui s'est additionnée à l'acide cinnamique, formé par la décomposition de la cinnamylcocaïne. Par le calcul on obtient la quantité de la cinnamylcocaïne [1]). Les quantités suivantes de cinnamylcocaïne se trouvent en pourcents de l'alcaloïde brut dans les différentes feuilles.

---

[1]) Il est à observer que cette méthode ne donne peut-être pas des résultats exacts, mais puisqu'il s'agit ici de voir s'il y a une différence, elle suffit pour ce but.

Numéro 1	69.—
„ 2	67.—
„ 3	58, 60.4 moy. 59.2
„ 4	48, 50.— „ 49.—
„ 5	49.—
„ 6	47.5
„ 7	34.2, 33.1 moy. 33.7
„ 8	36.6.

Deux dosages ont été faits des feuilles 3, 4 et 7. Pour le second dosage une partie de l'échantillon a été de nouveau extraite. On voit que la quantité de cinnamyl-cocaïne diminue avec l'âge de la feuille. La quantité d'alcaloïde restant environ constante dans les feuilles 2—8, il faut que la cinnamylcocaïne se soit transformée en cocaïne ou isatropylcocaïne. Pour vérifier cette déduction on a cueilli quatre échantillons de feuilles, deux des feuilles 1 et 2 et deux des feuilles 8 et suivantes. Les feuilles fraîches cueillies, extraites par l'éther, ont fourni l'alcaloïde qui a été examiné selon la méthode que j'ai communiquée dans ce Recueil. On a obtenu ainsi les résultats suivants.

	Alcaloïdes des feuilles 1 et 2.		Alcaloïdes des feuilles 8 et suivantes.	
Cinnamylcocaïne	62.7 %	61.5 %	25.8 %	21.3 %
Cocaïne	34.3 „	33.5 „	71.3 „	74.4 „
δ. Isatropylcocaïne	2.5 „	2.9 „	2.6 „	2.5 „
	99.5 „	97.9 „	99.7 „	98.2 „
Ecgonine trouvée	55.9 „	55.1 „	58.9 „	59.3 „
„ calculée	57.5 „	56.6 „	59.5 „	58.7 „

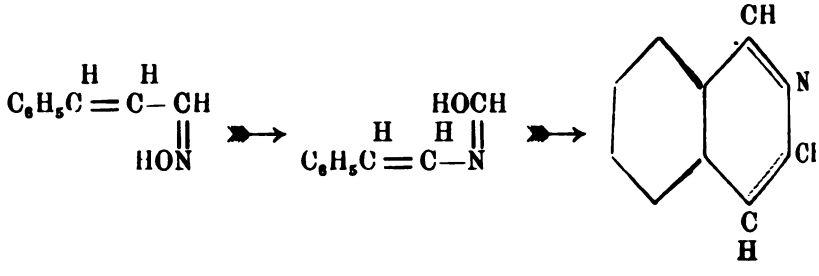
Il résulte de ces analyses que la cinnamylcocaïne se transforme par l'âge en cocaïne. Les acides γ et ε isatropiques n'ont pas été trouvés.

Buitenzorg, Février 1906.

Sur l'action de l'hypochlorite de sodium, et du brome et de l'alcoolate de sodium, sur l'amide hydrocinnamique,

PAR *M.M.* R. A. WEERMAN et W. J. A. JONGKEES.

M.M. BAMBERGER et GOLDSCHMIDT [1]) ont trouvé que, dans l'action du pentoxyde de phosphore sur les deux oximes de l'aldéhyde cinnamique, il se forme de l'isoquinoléine, quoique le rendement ne fût que de 10 %. Il faut admettre ici d'abord une transposition intramoléculaire selon BECKMANN, puis une condensation avec formation d'un second cycle.

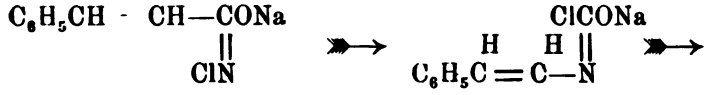


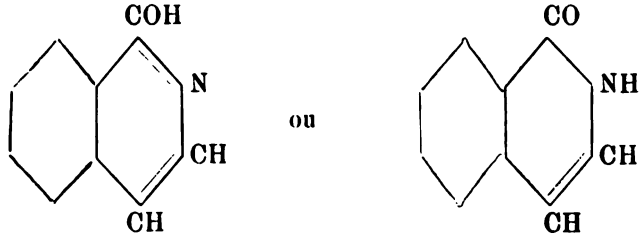
Il nous semblait donc intéressant d'étudier l'action de l'hypochlorite de sodium en solution alcaline sur l'amide cinnamique pour voir si, une transposition intramoléculaire analogue [2]) ayant lieu, elle serait suivie d'une condensation formant l'isocarbostyrile.

---

[1]) Ber. 27, 1954, 2795.

[2]) Comp. Rec. 15, 107.





Il est vrai que l'action du brome et de la potasse caustique sur l'amide cinnamique a déjà été étudiée par Freundler [1]), mais sans résultat.

Nous trouvâmes que l'hypochlorite de sodium ne réagissait non plus de la manière ordinaire. L'amide ne se dissolvait pas, mais prenait une couleur brun-rouge.

Conformément à l'expérience de A. W. v. Hofmann [2]) il semble donc que la réaction ne réussisse pas avec les acides non saturés [3]).

Jeffreys [4]), voulant préparer l'uréthane par l'action du brome et du méthylate de sodium sur l'amide cinnamique, eut de même un résultat négatif.

Cependant M. Thiele [5]) réussit à obtenir du sel de potassium de l'acide cinnamohydroxamique acétylé ou benzoylé, en le faisant bouillir avec de l'alcool, l'uréthane:

---

[1]) Bull. [3], 17, 420.

[2]) Ber. 21, 2695; conf. Rec. 15, 123.

[3]) En attendant j'ai pourtant réussi à isoler un produit cristallisé d'un p. d f. 225—226 dans la réaction de KOCl sur l'amide cinnamique. (*Note pendant la correction.* W.)

[4])Amer. Chem. J. 22, 43.

[5]) Ann. 309, 196.

$C_6H_5C{=}C(H)-N(H)-COC_2H_5$ où il faut admettre la réaction suivante:

$$C_6H_5C(H){=}C(H)-COK \;\|\; CH_3-CO-ON \longrightarrow CH_3C(O)-OCOK \;\|\; C_6H_5C(H){=}C(H)-N \longrightarrow C_2H_5OCO \;|\; C_6H_5C(H){=}C(H)-NH$$

Ici la transformation intramoléculaire a donc bien eu lieu.

Ensuite nous avons étudié l'action de l'hypochlorite de sodium en solution alcaline sur l'amide hydrocinnamique. Hofmann et Hoogewerff et Van Dorp [1]) obtenaient de cette amide la β phényléthylamine.

Nous trouvâmes cependant que dans l'action d'une mol. de NaOCl avec $^1/_2$ à 1 mol. de NaOH sur une mol. d'amide à la température ordinaire on peut isoler un produit intermédiaire: la diphényléthylurée symétrique [2]):

$$C_6H_5C(H_2)-C(H_2)-C(O)NH_2 + NaOCl = C_6H_5C(H_2)-C(H_2)-C(ONa)=NCl + H_2O$$

$$C_6H_5C(H_2)-C(H_2)-C(ONa)=NCl \longrightarrow C_6H_5C(H_2)-C(H_2)-N=C(ONa)Cl$$

$$2\,C_6H_5C(H_2)-C(H_2)-N=C(ONa)Cl + NaOH + H_2O =$$

$$\left(C_6H_5C(H_2)-C(H_2)-N(H)\right)_2CO + 2\,NaCl + NaHCO_3.$$

Nous n'avons pas observé la formation d'un cycle avec production d'hydro-isocarbostyrile.

Enfin nous avons préparé les uréthanes méthylique et éthylique de la β phényléthylamine selon la méthode de Jeffreys [3]).

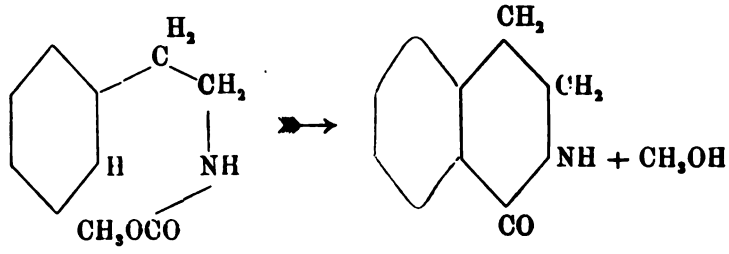
---

[1]) Ber. 18, 2740; Rec. 5, 252.

[2]) Comp. Graebe, Ber. 35, 2747.

[3]) Amer. Chem. Journ. 22, 14.

Nous avons tâché de condenser l'uréthane méthylique en chauffant avec l'amidure de sodium $NaNH_2$.



Cependant l'uréthane ne réagissait pas de cette manière c'est la diphényléthylurée symétrique qui se formait; donc deux molécules de l'uréthane avaient réagi l'une sur l'autre [1]).

Partie expérimentale.

Amide hydrocinnamique.

L'amide fut préparée par le sel d'ammonium [2]). Selon le conseil de M. Franchimont on n'opérait pas dans des tubes scellés, mais un courant d'ammoniaque sec fut conduit dans l'acide fondu, dont la température fut maintenue entre 180°—200°, jusqu'à ce qu'il ne se formât plus d'eau. L'eau est emportée par le courant d'ammoniaque. L'amide fut recristallisée par l'eau chaude; le p. de f. est de 99°.

β Diphényléthylurée symétrique [3]).

On introduit 1 mol. d'amide hydrocinnamique dans la quantité calculée de la solution de l'hypochlorite de sodium (50 gr. de chlore actif par litre; 1 NaOCl sur $^1/_2$ NaOH) en refroidissant. L'amide se dissout peu à peu; au bout de quelque temps des cristaux de la diphényléthylurée sym. commencent à se séparer. On laisse reposer pendant vingt-quatre heures. Les cristaux sont filtrés, lavés à l'éther et recristallisés par l'alcool.

---

[1]) J'ai l'intention de continuer ces expériences avec d'autres agents condensateurs. Weerman.

[2]) Ber. 18, 2740.

[3]) Ann. 309, 200; J. f. Pr. Ch. [2] 64, 308.

Ce sont des plaques minces, luisantes, du p. d. f. de 138°.

0.1758 gr. ont donné 15.6 c.c. N à 14° et 762.6 m.m.
Trouvé: 10.47 % N
Calculé pour $C_{17}H_{20}N_2O$: 10.48 % N.

Si au contraire on introduit l'amide dans une solution de plus d'une mol. de NaOH sur une de NaOCl et que l'on chauffe à 80°, l'amine se sépare comme une huile jaune et il ne se forme que peu du dérivé de l'urée. Le liquide a été épuisé par l'éther, dans lequel la phényléthylurée ne se dissout pas. La solution éthérée est séchée par du KOH et l'amine est distillée. Huile incolore du p. d'ébullition 198° [1]).

Pour l'identification le chloroplatinate fut préparé.

0.1482 gr. ont donné 0.0442 gr. de Pt.
Calculé pour $(C_8H_{12}N)_2PtCl_6$: 30.1 % Pt.
Trouvé: 29.9 % Pt.

β Phényléthylaminoformiate de méthyle.

On dissout 18 gr. d'amide hydrocinnamique (1 mol.) dans 75 gr. d'alcool méthylique absolu; ensuite on ajoute en même temps 6 gr. de sodium dissous dans 150 gr. d'alcool méthylique absolu et 20 gr. de brome (2 at.) (on les ajoute ensemble pour empêcher la formation d'acylalkylurée), et l'on fait bouillir pendant un quart d'heure à un réfrigérant ascendant. Le bromure de sodium se sépare; l'alcool est évaporé et le résidu est extrait avec de l'éther.

La solution éthérée est séchée avec du chlorure de calcium. Après l'évaporation de l'éther l'uréthane se présente comme une huile, qui se change bientôt en masse cristalline. On recristallise par l'essence de pétrole. On refroidit avec un mélange de glace et de sel marin. Elle forme de fines aiguilles avec le p. d. f. de 30°—31°.

0.2375 gr. ont donné 0.5813 gr. CO_2 et 0.1557 gr. H_2O.
0.2951 gr. „ „ 20.05 c.c. N à 16°.5 et 761 m.m.
Trouvé: 66.76 % C; 7.29 % H; 7.91 % N.
Calculé pour $C_{10}H_{13}NO_2$: 67.04 % C; 7.26 % H; 7.83 % N.

---

[1]) Ber. 18, 2740.

β Phényléthylaminoformiate d'éthyle [1]).

Préparé tout à fait de la même manière que l'éther méthylique, il se présente sous la forme de petites écailles brillantes avec le p. d. f. de 34°—35°.

0.1487 gr. ont donné 0.3733 gr. CO_2 et 0.1049 gr. H_2O.
0.2653 gr. „ „ 16.8 c.c. N à 17° en 769 m.m.
Trouvé: 68.46 % C; 7.84 % H; 7.44 % N.
Calculé pour $C_{11}H_{15}NO_2$: 68.49 % C; 7.77 % H; 7.25 % N.

En outre on préparait de la même manière avec l'amide phénylacétique les uréthanes éthylique et méthylique de la benzylamine, dont la dernière n'a pas encore été décrite.

Le benzylaminoformiate d'éthyle [2]) cristallise en petites écailles luisantes par l'essence de pétrole.

Elles ont le p. d. f. de 44°.

0.2049 gr. ont donné 0.5051 gr. CO_2 et 0.1340 gr. H_2O.
0.2221 gr. „ „ 15.7 c.c. N à 20° et 768 m.m.
Trouvé: 67.23 % C; 7.27 % H; 8.13 % N.
Calculé pour $C_{10}H_{13}NO_2$: 67.04 % C; 7.26 % H; 7.82 % N.

Benzylaminoformiate de méthyle.

Il forme de fines aiguilles dans l'essence de pétrole, avec le p. d. f. de 64°—65°.

0.1344 gr. ont donné 0.3234 gr. CO_2 et 0.0816 gr. H_2O.
0.1250 gr. „ „ 0.2992 gr. CO_2 et 0.0756 gr. H_2O.
0.1696 gr. „ „ 12.4 c.c. N à 13°.5 et 763 m.m
Trouvé: { 65.63 % C; 6.75 % H; 8.70 % N.
65.30 % C; 6.72 % H.
Calculé pour $C_9H_{11}NO_2$: 65.49 % C; 6.66 % H; 8.50 % N.

En le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'uréthane est décomposée en produisant la benzylamine, p. d. éb. 183°.

Leyde, Juillet 1905.

Labor. de chimie org. de l'Université.

---

[1]) J. f. Pr. Ch. [2] 64, 306.
[2]) Ber. 31, 180. 2644.

Sur l'acide difluorchloracétique,[1])

PAR *M.* FRÉD. SWARTS.

J'ai eu l'occasion de signaler antérieurement la résistance notable qu'oppose l'acide difluoracétique à la bromuration ou la chloruration [2]).

Les nouvelles recherches que j'ai tentées en vue d'obtenir l'acide difluorbromacétique ne m'ont pas donné de résultats bien satisfaisants. La bromuration complète exige un temps fort long. Elle ne se fait, d'ailleurs, qu'en présence du fer et à une température assez élevée. J'ai pu chauffer de l'acide difluoracétique, avec une quantité équimoléculaire de brome, pendant trois semaines à 155°, sans qu'il se développât une pression sensible dans les tubes. Le bromure ferrique accélère sensiblement la bromuration, mais il faut encore quarante jours pour que la réaction soit complète à 160°.

Malheureusement, comme pour la plupart des bromurations effectuées sur des combinaisons fluorées, la réaction est irrégulière: le verre participe à la transformation, le bromure ferrique se transforme aussi partiellement en fluorure et l'on

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 1, pp. 42—51, 1906.

[2]) Sur l'acide difluoracétique. „Bull. de l'acad. roy. de Belgique" (Classe des sciences), 1903, n°. 6.

obtient surtout des acides acétiques bromés. Aussi le rendement en acide bromdifluoracétique est il des plus mauvais, ce qui ne m'a pas engagé à poursuivre l'étude de cette réaction.

J'avais également essayé, mais sans succès, de chlorer l'acide difluoracétique bouillant. J'ai reconnu depuis qu'il est possible de produire cette réaction à froid, à l'intervention de la lumière solaire, sans complications secondaires et avec un rendement presque théorique.

J'ai effectué la réaction dans un ballon de verre, auquel étaient soudés deux tubes à robinet. J'y ai introduit de l'acide difluoracétique anhydre et l'ai rempli ensuite de chlore sec. L'absorption de celui-ci n'a lieu que sous insolation directe. Relativement facile au début, elle ne se fait plus qu'avec une lenteur extrême lorsque la transformation est presque achevée. La chloruration de 12 grammes d'acide a exigé environ un mois (mi-août à mi-septembre 1905). Lorsque la coloration jaune de l'atmosphère avait disparu, je déplaçais l'acide chlorhydrique formé par une nouvelle quantité de chlore sec. Il n'est pas avantageux de faire traverser l'appareil par un courant continu de chlore; en raison de la grande lenteur de la réaction, on perd presque tout le produit par entraînement.

Il ne se fait aucune attaque du verre; celui-ci reste absolument transparent jusqu'à la fin de l'opération.

Le produit de la réaction est liquide au-dessous de 18°; lorsque la température s'abaisse, il se prend en grandes tables cristallines rhombiques.

Pour le purifier, j'ai commencé par évacuer le ballon à plusieurs reprises, afin d'enlever complètement l'acide chlorhydrique et le chlore; j'ai distillé ensuite le liquide; il bout entièrement entre 120° et 123°5. En rectifiant, j'ai isolé un produit bouillant à 121°5 et qui se congèle en beaux cristaux fusibles à 18°5. Par une série de cristallisations fractionnées, je suis parvenu à élever son point de fusion à 22°9.

Ce résultat a été obtenu après sept congélations partielles suivies de décantation des eaux mères.

Un dosage de chlore m'a donné le résultat suivant:

0.5336 gr de substance ont fourni 0.5828 gr. AgCl,
soit 0.1441 gr. Cl ou 27.01 %.
Calculé pour $CClFl_2CO_2H$: 27.13 %.

L'analyse du sel de baryum a confirmé ce résultat.

0.2605 gr. de sel de baryum ont donné 0.1531 gr. de $BaSO_4$,
soit 0.09005 gr. Ba ou 34.57 %.
Calculé pour $(CClFl_2.CO_2)_2$ Ba: 34.64 %.

Le composé nouveau est donc bien l'acide difluorchloracétique $CFl_2Cl.CO_2H$.

Cet acide ressemble absolument par ses propriétés physiques aux autres acides acétiques trisubstitués, mais étant sensiblement plus volatil, il possède une odeur plus prononcée et fume à l'air. Il reste facilement en surfusion; la présence de petites quantités d'eau abaisse fortement son point de fusion.

La mesure de sa conductibilité électrique à 25° donna comme valeur moyenne de trois séries de mesure:

Solution.	Conductibilité.
$\frac{n}{16}$	367.3
$\frac{n}{32}$	379.8
$\frac{n}{64}$	386.6
$\frac{n}{128}$	389.5
$\frac{n}{256}$	391.0

La conductibilité électrique du sel de sodium est de 83 à la dilution $^n/_{32}$, de 86.3 à la dilution $^n/_{64}$; sa conductibilité limite est donc 96.3; ce qui assigne à l'ion $CClFl_2CO_2$ la vitesse de transport 45.3. La conductibilité

limite de l'acide difluoracétique est ainsi de 392.3; son coefficient d'ionisation aux dilutions étudiées a pour valeurs:

Dilution.	Coefficient d'ionisation.
$\frac{n}{16}$	89.34
$\frac{n}{32}$	93.63
$\frac{n}{64}$	96.82
$\frac{n}{128}$	98.55
$\frac{n}{256}$	99.66

La détermination de la constante d'ionisation est impossible, étant donnée l'importance de la dissociation électrolytique.

Le tableau ci-dessous permet la comparaison des coefficients d'ionisation des acides trichloracétique [1]), dichlorfluoracétique [2]) et difluorchloracétique.

Dilution.	CCl_3CO_2H.	CCl_2FlCO_2H.	$CClFl_2CO_2H$.
$\frac{n}{16}$	—	88.8	89.3
$\frac{n}{32}$	90.1	92.6	93.6
$\frac{n}{64}$	93	95.5	96.8
$\frac{n}{128}$	95	97	98 5

[1]) Ostwald, Ueber die Affinitätsgrosse organischer Säuren. „Zeitschr. für Physik. Chem.", t. III.).

[2]) F. Swarts, Sur la conductibilité électrique de l'acide dichlorfluoracétique. „Mém. cour. in-8° de l'Acad.". t. LI.

L'acide difluorchloracétique est donc plus ionisé que l'acide monofluordichloracétique. La substitution successive d'un, puis de deux atomes de chlore dans l'acide trichloracétique a pour effet d'exalter chaque fois le caractère acide. Le remplacement du deuxième atome de chlore possède, à cet égard, une influence un peu moindre que le remplacement du premier. Le rapport du coefficient d'ionisation à des dilutions 32e normales est de 1.025 pour les acides dichlorfluoracétique et trichloracétique; de 1.013 pour les acides difluorchloracétique et dichlorfluoracétique. C'est d'ailleurs un fait d'observation générale que la substitution d'un atome par un radical plus négatif dans le chaînon hydrocarboné d'un acide augmente d'autant moins le caractère acide de ce dernier que la substitution se répète plus souvent.

Le difluorchloracétate d'éthyle s'obtient en chauffant au bain-marie pendant quelques heures l'acide difluorchloracétique avec son poids d'acide sulfurique et cinq fois son poids d'alcool. On précipite l'éther formé par l'eau, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le purifie par rectification.

Le difluorchloracétate d'éthyle est un liquide incolore, d'une odeur de menthe, bouillant à 97°. (Corr.) Sous 760 m.m. de pression. La densité à 22.8° est de 1.2524.

Les sels de l'acide difluorchloracétique sont, en général, très solubles dans l'eau et l'alcool; ils sont difficiles à purifier par cristallisation, en raison de cette excessive solubilité, ne cristallisant que lorsque la solution est devenue sirupeuse. L'acétone et l'éther ne les précipitent pas de leurs solutions alcooliques, tout au moins pour les sels de potassium, de sodium et de baryum. Il en est de même pour le benzène, si l'on n'emploie pas un très grand excès de cet hydrocarbure (plus de dix fois le volume de la solution alcoolique).

Lorsqu'on parvient à les séparer par addition d'une très forte quantité de benzène, ce n'est pas à l'état cris-

tallin, mais sous forme d'une solution aqueuse très concentrée, le sel absorbant l'eau que renferme toujours le dissolvant.

Les quelques sels étudiés et décrits ont été obtenus en neutralisant l'acide par les carbonates correspondants.

Le difluoracétate de potassium est extrêmement soluble, forme facilement des solutions sursaturées, mais n'est pas déliquescent.

Il se présente à l'état d'une masse cristalline radiée.

Le difluorchloracétate de sodium ressemble beaucoup au sel de potassium; il est hygroscopique.

Le difluorchloracétate de baryum, obtenu en évaporant dans le vide sa dissolution alcoolique, se présente comme une masse cristalline blanche, déliquescente. (Analyse: voir plus haut.)

Le difluorchloracétate d'argent est remarquable par son peu de stabilité.

Lorsqu'on neutralise une dissolution d'acide difluorchloracétique par le carbonate d'argent et qu'on évapore dans le vide la solution filtrée, il se sépare d'une manière continue un précipité blanc, partiellement cristallisé; en même temps la liqueur devient acide. Le résidu d'évaporation n'est que partiellement soluble dans l'alcool, qui dissout le difluorchloracétate d'argent.

Le composé argentique insoluble se dissout en partie dans l'acide nitrique, la portion insoluble étant constituée de chlorure d'argent.

La dissolution nitrique précipite par neutralisation; le sel d'argent qui se sépare est de l'oxalate d'argent. Un dosage d'argent donne 70 3 % d'argent.

Calculé pour C_2O_4Ag : 70.46 %.

Il y a donc hydrolyse du difluorchloracétate, d'après l'équation

$$4\,H_2O + 2\,CF_2Cl\,.\,CO_2Ag = Ag_2C_2O_4 + H_2C_2O_4 + 2\,HCl + 4\,HF.$$

L'acide chlorhydrique passe naturellement à l'état de chlorure d'argent.

Il est aisé de constater à la corrosion du cristallisoir qu'il se fait également de l'acide fluorhydrique.

Le même dédoublement se produit en solution alcoolique, mais l'acide difluorchloracétique, mis en liberté aux depens de son sel d'argent et de l'acide chlorhydrique formé par hydrolyse, éthérifie l'alcool; il se fait du difluorchloracétate d'éthyle, dont la formation est reconnaissable à l'odeur caractéristique des éthers acétiques trihalogénés. La réaction est d'ailleurs incomplète et l'on parvient, surtout lorsqu'on évapore rapidement la solution alcoolique, à isoler des cristaux de difluorchloracétate d'argent. Ces cristaux se troublent au contact de l'eau, par suite de leur décomposition en chlorure et oxalate d'argent insolubles.

Le même phénomène d'hydrolyse se produit lorsqu'on chauffe les difluorchloracétates alcalins ou alcalino-terreux avec un excès de soude caustique.

On sait que les sels d'acides acétiques trihalogénés, chauffés avec les bases, se transforment en formiates et en méthanes trihalogénés.

J'avais prévu la même réaction pour les sels de l'acide difluorchloracétique et j'espérais obtenir de la sorte le difluorchlorméthane $CHClFl_2$, qui doit être gazeux à la température ordinaire.

J'ai chauffé dans un petit ballon, relié à un gazomètre de Bunsen, un centième de molécule-gramme de difluorchloracétate de baryum avec un dixième de moléculegramme de soude caustique, en solution à 20 %. L'expérience fut poursuivie pendant vingt-quatre heures, à une température voisine de 100°, et je n'ai pas constaté de dégagement de gaz autre que celui qui résultait de la dilatation de l'air, soit 5 centimètres cubes, tandis que j'eusse dû récolter environ 240 centimètres cubes de difluorchlorméthane.

Il s'est produit, par contre, un précipité cristallin abondant dans le ballon; je l'ai épuisé, après filtration, par

l'acide acétique, qui laissa un résidu important formé d'oxalate et de fluorure de baryum. La solution alcaline renfermait une forte proportion de chlorure et ne réduisait pas le nitrate d'argent ammoniacal d'une manière sensible.

L'acide difluorchloracétique ne se transforme donc pas sous l'action des alcalis en formiate et en un méthane trihalogéné. Le chaînon — $CClFl_2$ y est lié beaucoup plus solidement au carboxyle que le radical chloroformique $C(Hal)_3$ dans les autres acides acétiques trihalogénés et notamment dans l'acide dichlorfluoracétique. Par contre, l'acide difluorchloracétique est moins résistant à l'hydrolyse que l'acide monofluoré, comme le prouve nettement la décomposition facile de son sel d'argent.

Ce fait est à rapprocher d'un phénomène similaire que j'ai observé pour les dérivés fluochlorés du toluène. J'ai constaté que le dichlorfluortoluène $C_6H_5CCl_2Fl$ s'hydrolyse beaucoup moins rapidement pour donner l'acide benzoïque que le difluorchlortoluène $C_6H_5CClFl_2$, tandis que le trifluortoluène $C_6H_5CFl_3$ ne s'hydrolyse pas.

Le radical —$CClFl_2$ serait donc moins résistant à l'action de l'eau que le chaînon —CCl_2Fl. Etant donnée la solidité des liens unissant le fluor au carbone, il est très probable que c'est à l'atome de chlore restant qu'appartient l'activité plus grande du groupement $CClFl_2$. Le voisinage de l'atome de fluor a ainsi pour effet d'augmenter la mobilité des autres halogènes et, semble-t-il, d'autant plus que le nombre d'atomes de fluor est plus grand par rapport à celui des atomes d'halogène adjacents.

L'acide bromfluoracétique fournit un autre exemple de faits analogues [1]), et j'ai d'ailleurs eu à maintes reprises l'occasion de signaler le fait que la fluoruration double d'un

---

[1]) F. Swarts, Contribution à l'étude des combinaisons organiques du fluor. „Mém. in 8° de l'Acad., Roy. de Belgique", t. LXI, 1901.

composé bichloré ou bibromé est plus rapide que la substitution du premier atome de chlore ou de brome.

Une fois l'atome de chlore remplacé par l'hydroxyle dans le radical $CClFl_2$, il se fait immédiatement une élimination d'acide fluorhydrique; le fluorure d'acide ainsi formé se décompose ensuite au contact de l'eau.

L'hiver est venu interrompre les recherches que je poursuivais sur l'action du chlore sur quelques composés fluorés, notamment sur l'alcool bifluoré et ses éthers. J'ai pu constater que la chloruration prolongée de l'alcool bifluoré sous insolation directe fournit également une certaine quantité d'acide difluorchloracétique. L'étude de ces réactions sera reprise lorsque la saison sera devenue plus favorable.

Gand, le 10 décembre 1905.

Université de Gand. Laboratoire de chimie générale.

Sur un hydrate de soufre,

PAR *M.* W. SPRING.

On sait que par leur réaction au sein de l'eau, l'acide sulfhydrique et l'anhydride sulfureux engendrent des acides polythioniques, tandis que du soufre se trouve libéré en forte proportion.

H. DEBUS [1], qui s'est occupé le dernier de cette réaction, a décrit ce soufre [2]) comme étant une nouvelle modification allotropique, caractérisée surtout par sa faculté de former, avec l'eau, une solution partielle, colloïdale. Il l'a nommé soufre δ.

Ayant préparé, par la réaction qui vient d'être rappelée, une solution des acides polythioniques pour montrer aux Membres du Congrès de Chimie alors réunis à Liége, que le prétendu acide pentathionique, se comporte, dans un faisceau de lumière intense, comme une solution colloïdale et non comme un corps homogène [3]), je me suis trouvé en possession d'une grande quantité de ce soufre et j'ai profité de l'occasion pour l'examiner de plus près.

Ce corps n'est pas ce que H. DEBUS a pensé, savoir: une nouvelle modification du soufre, mais essentiellement une

---

[1]) Chem. Soc. J. LIII; 1888.

[2]) Chem. News. LVII; 87.

[3]) La lumière comme détective de la constitution des corps. — Publications du Congrès de Chimie et de Pharmacie; Liège, 1905.

combinaison du soufre avec l'eau, répondant à la formule $S_8 . H_2O$. C'est ce qu'établissent les expériences dont voici un résumé.

Le soufre formé par la réaction de $H_2S + SO_2$ dans l'eau, ne pouvant être lavé sur filtre par suite de son état colloïdal, a été débarrassé complètement des acides qui l'accompagnaient, par la dialyse. On a fait durer celle-ci jusqu' à ce que le liquide sulfuré enfermé dans une vessie dégraissée plongeant dans l'eau, n'accusat plus trace d'acide au tournesol. Le résultat a été atteint seulement après avoir renouvelé l'eau tous les jours pendant plus d'un mois.

Le contenu de la vessie, une boue jaunâtre mêlée de grumeaux, a été exposée dans le vide sec, à la température ordinaire, jusqu'à constance de poids. On a obtenu, de la sorte, une masse jaune à cassure conchoïde, translucide sur les bords et même transparente dans les lamelles qui étaient appliquées sur les parois du vase. La masse a été pulvérisée finement, puis la poudre blutée au tamis de soie, a été exposée de nouveau dans le vide pendant quelques jours; elle n'a pas perdu de son poids. On l'a lavée, alors, au sulfure de carbone, pour lui enlever tout le soufre soluble qu'elle pouvait contenir. Elle en a perdu 51.6 % de son poids.

En vue de comparer le résidu insoluble dans le sulfure de carbone avec les autres variétés de soufre insoluble, j'ai essayé de déterminer la quantité de chaleur qu'il pouvait absorber, depuis la température ordinaire jusque quelques degrés au dessus de son point de fusion et de constater si celle-ci différait de la chaleur absorbée, dans les mêmes conditions, par les autres variétes de soufre. A cette fin, un même poids des diverses variétés de soufre, contenu dans un vase en verre mince, devait être introduit dans une étuve chauffée à une température absolument constante. Un thermomètre dont la boule occupait le milieu

des masses de poudre de soufre, permettait de mesurer la durée de la chauffe de chaque variété. Des expériences préalables avaient montré que pour une même variété de soufre, la durée de la chauffe depuis 20° jusque 127°, variait de 8 à 10 secondes seulement pour une durée totale d'environ 1340 secondes, ce qui accuse une erreur de 6 à 7 pour mille, c'est à dire sans importance vis à vis des grandeurs à mesurer.

En passant alors à la chauffe du soufre qui nous intéresse, on put voir qu'à partir de 80° environ, il abandonnait une quantité de vapeur d'eau telle que la partie supérieure du vase en verre qui dépassait l'étuve, se tapissait intérieurement de gouttelettes bien qu'elle fut loin d'être froide. Ce fait inattendu rendit vaine toute mesure thermique en démontrant que la poudre, d'apparence absolument sêche, renfermait de l'eau combinée. Il y avait donc à déterminer la proportion de celle-ci et à s'assurer si elle se trouvait en rapport moléculaire simple avec le soufre.

Deux dosages ont été faits en dégageant l'eau par la fusion du soufre:

	I	II
Poids avant fusion	1.1526	1.1014
Id. après »	1.0783	1.0312
eau dégagée (diff.)	0.0743	0.0702

	I	II
ce qui donne pour 100: soufre	93.56	93 63
eau	6.44	6 37
	100.00	100.00

Cette composition est représentée par la formule: $S_8 . H_2O$, car celle-ci donne 6.47 % d'eau. A la vérité, le résultat de l'analyse est un peu faible, mais le fait n'est pas pour surprendre si l'on tient compte de la dessiccation à laquelle la substance a été soumise. Il est intéressant de constater que le groupement S_8 de cet hydrate est aussi celui que l'on a trouvé pour la grandeur moléculaire du soufre solide par les méthodes de la chimie physique moderne.

On a déterminé, ensuite, la densité de cette combinaison nouvelle.

La substance en poudre fine ne se prêtant pas à une mesure de l'espèce, je l'ai façonnée en cylindres par la compression. Il ne s'est pas échappé trace d'eau pendant cette opération, ce qui prouve d'abord que la substance ne renfermait pas d'eau interposée et ensuite que la compression n'a pas modifié l'état de la matière. La densité prise à 19° et rapportée à l'eau à 4°, a été trouvée égale à: 1.9397

1.9385

1.9374

moyenne: 1.9385.

En possession de cette donnée, on peut calculer le changement de volume qui accompagnerait la combinaison de l'eau avec le soufre, dans l'hypothèse où l'hydrate de soufre contiendrait du soufre amorphe insoluble dans le sulfure de carbone, tel qu'on l'extrait de la fleur de soufre ou du soufre plastique. On sait que la densité moyenne de ce soufre est 1.95; alors, l'hydrate renfermant 93.6 de S et 6.4 de H_2O, le volume résultant d'une simple juxtaposition des constituants serait donné par:

$$\frac{93.6}{1.95} + \frac{6.1}{1} = 54.4 \text{ et la densité par } \frac{100}{54.4} = 1.8382.$$

On devrait conclure de là que la formation de l'hydrate de soufre est accompagnée d'une contraction énorme dépassant 5 % du volume total, comme on peut le calculer. La chose n'est pas impossible, mais elle sort des proportions

ordinaires et elle porte à admettre plutot que le soufre de l'hydrate n'est pas dans un état correspondant au soufre amorphe connu.

Si, d'autre part, on prend pour base du calcul, la densité 2.07 du soufre octaédrique, on arrive au volume:

$$\frac{93.6}{2.07} + \frac{6.4}{1} = 51.6 \text{ et à la densité: } \frac{100}{51.6} = 1.9380$$

nombre qui est presqu'égal à celui de la densité trouvée pour l'hydrate de soufre. Quoiqu'il en soit, on ne regardera pas non plus comme démontré que le soufre de l'hydrate correspondrait au soufre octaédrique, sinon le départ de l'eau devrait rétablir la solubilité dans le sulfure de carbone, ce qui n'est pas le cas, ainsi qu'on va le voir.

L'hydrate de soufre a été abandonné pendant près de sept mois (205 jours) dans un exsiccateur à acide sulfurique en vue de vérifier si l'eau combinée possédait une tension de vapeur.

On a constaté effectivement une perte de poids après ce temps; elle a été de 2.41 % pour le soufre resté en poudre, non comprimé et de 1.33 % seulement pour le soufre comprimé. Cette différence se comprend facilement: le soufre en poudre présentant plus de surface à l'évaporation que le soufre comprimé. On doit donc regarder l'eau combinée avec le soufre comme ayant une tension de vapeur, mais plus faible que celle de la plupart des combinaisons hydratées.

Le départ de l'eau a causé naturellement, une augmentation de la densité; celle-ci est devenue 1.9507 (pour la substance comprimée), mais il y a lieu de signaler encore un fait inattendu: cette densité ne s'est pas maintenue constante quand le corps se trouvait au contact de l'eau, car le poids du soufre n'est pas resté le même pendant la pesée dans l'eau. Il a diminué continuellement pendant sept jours et il a perdu, finalement, 0.0214 gr. sur un poids primitif de 2.5004 gr. Cette dilatation du soufre au sein de l'eau ne peut s'expliquer que par une restauration de l'hydrate de soufre que la dessiccation avait

partiellement détruit; elle tend donc à montrer qu'il existe une varieté de soufre ayant pour l'eau une affinité suffisante pour s'y combiner directement aussi longtemps que la masse active de l'eau est suffisamment grande, mais qui abandonne l'eau dans un milieu sec.

Le soufre partiellement déshydraté sous l'exsiccateur a été traité de nouveau par le sulfure de carbone, afin de vérifier si le départ de l'eau laissait du soufre soluble. Le soufre non comprimé a abandonné 3.1 % de soufre soluble et le soufre comprimé 5.8 %. La grande différence de ces quantités doit être le fait de la compression qui, ainsi que je l'ai montré il y a déjà longtemps, favorise le passage de la matière solide à l'état de plus grande densité.

Voyons à présent si l'on peut regarder le départ de l'eau comme la cause essentielle sinon unique de la production du soufre soluble?

L'hydrate de soufre renfermant 93.6 de S et 6.4 de H_2O, il devrait se former $\frac{93.6}{6.4} = 14.6$ de soufre soluble par unité de poids d'eau dégagée, si la raison de l'insolubilité du produit se trouvait exclusivement dans l'existence de l'hydrate. Or, le soufre non comprimé, qui a perdu le plus d'eau, 2.41 %, n'a abandonné que 3.1 % au sulfure de carbone, au lieu de $2.41 \times 14.6 = 35.186$. Ce résultat exclut définitivement la pensée de voir dans l'hydrate de soufre une combinaison de soufre soluble et d'eau ainsi que la grandeur de la densité, signalée plus haut, pouvait engager à l'admettre. Cet hydrate dérive plutot d'une variété de soufre amorphe, instable, différente des variétés connues, qui se transforme lentement dans les conditions ordinaires et plus rapidement sous pression, en soufre soluble.

En résumé, les observations précédentes montrent que le produit décrit par H. Debus comme une variété nouvelle, δ, de soufre, n'est pas un état allotropique, mais un hydrate

$S_8 . H_2O$. La facilité avec laquelle ce corps s'associe avec l'eau, et qui a frappé tous les chimistes, pour donner des solutions ne se clarifiant pas par le repos, doit être attribuée plutot à la composition de la matière qu'à un état particulier du soufre.

Il est bien entendu que l'hydrate $S_8 . H_2O$ n'a rien de commun avec les prétendus hydrates de soufre que l'on a signalés il y a déjà longtemps et dont Bischof, ainsi que Berzelius, ont contesté la réalité.

Liège, Juin 1906.

Institut de Chimie générale.

L'action du méthanal sur la tétrahydroquinoléine

PAR *M.* R. A. WEERMAN.

Dans l'attente que la tétrahydroquinoléine fournirait avec le méthanal l'alcool tétrahydroquinoléinométhylique, de même que d'autres amines donnent des alcools alkylaminométhyliques [1]) et afin d'étudier la conduite de ce corps vis à vis de différents autres d'un caractère faiblement acide (aussi pseudo-acides etc.), cet examen a été commencé sur le conseil de M. le Prof. FRANCHIMONT au commencement de 1904 par M. J. C. DE RUYTER DE WILDT, qui ne l'a pas terminé, ayant été appelé ailleurs. Il n'obtenait pas l'alcool désiré, de quelque manière qu'il dirigeait ses expériences; il avait toujours deux corps cristallisés ne contenant pas d'oxygène, nés l'un et l'autre avec production d'eau, selon l'analyse et la détermination du poids moléculaire, de deux molécules de tétrahydroquinoléine et d'une molécule de méthanal. Ils différaient non seulement en forme cristalline, mais aussi en point de fusion, et en solubilité dans l'éther.

Il résulte de ses notes, qu'il introduisait tantôt l'amine dans une solution de méthanal de 40 % par quantités équimoléculaires en refroidissant, en agitant et en ajoutant du carbonate de potassium, et que tantôt il ajoutait au contraire la solution de méthanal à l'amine. Le produit huileux, qui se séparait, était séché avec du carbonate de potassium fondu, soit tel quel, soit dissous dans l'éther.

---

[1]) L. HENRY, „Bull. de l'Acad. Royale de Belgique", 3e sér. T. 28, 355—378.

Il condensait aussi deux mol. de l'amine avec une mol. de l'aldéhyde même sans ajouter de potasse. Il chauffait quelquefois à 100°, mais toujours le résultat était le même. Le produit huileux donnait au bout de quelque temps de soi, ou traité avec de l'alcool ou de l'éther, comme produit principal un corps se cristallisant en de grandes plaques rhomboïdales, qui avait après des recristallisations répétées un p. d. f. de 59.°5—60.°5 et en outre de fines aiguilles prismatiques d'un p. d. f. de 113°—114°.

Les plaques sont facilement solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme et le sulfure de carbone, moins facilement dans l'essence de pétrole et l'alcool, insolubles dans l'eau.

Les aiguilles sont difficilement solubles dans l'éther, plus facilement dans l'acétone.

L'analyse des plaques lui donnait les résultats suivants:

0.1402 gr. ont donné 0.4193 gr. CO_2 et 0.1017 gr. H_2O.
0.1374 „ „ „ 0.4115 „ „ „ 0.0995 „ „
0.5442 „ „ „ 46.95 c.c. N. à 14.°5 et 751 m.m.
0.3714 „ „ „ 31.5 „ „ 13.°5 „ 761.8 „

Trouvé: 81.56 et 81.64 % C; 8.06 et 8.05 % H; 10.05 et 10.02 % N.
Calculé pour $C_{19}H_{22}N_2$: 82.01 % C; 7.91 % H; 10.08 % N.

Une détermination du poids moléculaire par voie cryoscopique dans le benzène lui fournissait le résultat suivant:

0.1985 gr. dans 13,8846 gr. C_6H_6 produisaient un abaissement de 0.282°
0.2306 „ „ „ „ „ „ „ „ 0.3212°
0.4291 „ „ „ „ „ „ „ „ 0.6032°

Trouvé: 253, 258, 256.
Calculé pour $C_{19}H_{22}N_2$: 278.

L'analyse des aiguilles lui donnait les résultats suivants:

0.1682 gr. ont donné 0.5083 gr. CO_2 et 0.1201 gr. H_2O.
0.1937 „ „ „ 0.5762 „ „ „ 0.1386 „ „
0.1445 „ „ „ 0.4319 „ „ „ 0.1033 „ „
0.1415 „ „ „ 0.4231 „ „ „ 0.1009 „ „
0.2270 „ „ „ 18.8 c.c. N à 12° et 765 m.m.

Trouvé: 82.41; 81.13; 81.52; 81.54 % C; 7.93; 7.95; 7.94; 7.92 % H; 9.89 % N.
Calculé pour $C_{19}H_{22}N_2$: 82.01 % C; 7.91 % H; 10.08 % N.

J'étais donc placé devant les deux problèmes suivants:

1°. la préparation de l'alcool tétrahydroquinoléinométhylique afin de pouvoir poursuivre le projet original.

2°. l'éclaircissement de la structure des deux corps obtenus par M. DE RUYTER DE WILDT.

Dans la littérature j'ai seulement pu trouver sur ce sujet, que SACHS [1]) obtenait une masse transparente, qui prenait une couleur verte avec le chlorure ferrique et que BOCK [2]) obtint une huile jaune.

Pour apprendre à connaître la réaction par une expérience à moi, j'ajoutai à une solution de méthanal de 40 % la tétrahydroquinoléine (1 mol. à 1 mol.) en agitant; la masse se chauffa un peu et il se forma une huile jaune épaisse, se dissolvant facilement dans l'éther. La solution éthérique fut séchée avec du carbonate de potassium fondu et l'éther fut évaporé à la température ordinaire. Il restait une huile jaune, dont se séparaient au bout de quelques jours des plaques et des aiguilles. Ces dernières en petites quantités. Comme je présumais que deux mol. de tétrahydroquinoléine avaient réagi sur une mol. de méthanal, j'ajoutai 4.5 c.c. de la solution de méthanal à 15 gr. de tétrahydroquinoléine et je chauffai quelque temps au bain-marie; le produit de la réaction fut dissous dans l'éther et séché avec du carbonate de potassium fondu.

A l'évaporation de l'éther les plaques se cristallisèrent. En cristallisant deux fois dans l'éther ou dans l'essence de pétrole le corps est pur et fond à 61°—62°. Il se cristallise magnifiquement en grandes plaques rhomboïdales, souvent d'une longueur de quelques centimètres.

Il se forme à la réaction, comme on vient de le dire, un second produit, qui se cristallise en aiguilles et qui est peu soluble dans l'éther, p. d. f. 114°. Par recristallisation

---

[1]) Ber. 31, 3234.

[2]) Thèse Jena 1903.

le point de fusion est 120°. Il ne se produit qu'en petites quantités et je n'ai pas encore réussi à trouver les conditions de sa formation.

L'analyse m'a donné le résultat suivant:

0.1671 gr. ont donné 0.5043 gr. CO_2 et 0.1180 gr. H_2O.
0.1530 „ „ „ 13 c.c. N à 14° et 766.5 m.m.
Trouvé: 82.31 % C; 7.91 % H; 10.20 % N.
Calculé pour $C_{19}H_{22}N_2$: 82.01 % C; 7.91 % H; 10.08 % N.

Une détermination du poids moléculaire par voie cryoscopique dans le benzène m'a donné le résultat suivant:

0.1086 gr. dans 15.31 gr. benzène produisaient un abaissement de 0.142°.
0.3142 „ „ „ „ „ „ „ „ „ 0.416°.
0.1071 „ „ 15.21 „ „ „ „ „ „ 0.149°.
0.2670 „ „ „ „ „ „ „ „ „ 0 380°.
Trouvé: 250, 247, 237, 231.
Calculé pour $C_{91}H_{22}N_2$: 278.

Il est donc certain que le corps ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, mais quant à la formule, il peut y avoir des doutes.

En chauffant avec l'acide sulfurique dilué, il se dissout avec une couleur rouge et il se forme du méthanal qui fut distillé et indiqué par la production d'un miroir argentique et la formation d'anhydroformaldéhyde-aniline. A cause de la petite quantité de matière je n'ai pu continuer l'examen de l'autre produit de dédoublement. Le corps du p. d. f. 61°—62°, auquel je donne provisoirement le nom de ditétrahydroquinoléinométhane [1]) se comporte d'une autre manière pendant le chauffage avec des acides minéraux dilués; la solution se colore aussi en rouge, elle ne donne cependant pas de méthanal, mais il se forme un sel d'une nouvelle base.

Pour préparer ce sel j'ai dissous 7 gr. de ditétrahydroquinoléinométhane dans 50 c.c. d'açide sulfurique [2])

[1]) Voir p. 268.

[2]) Par de l'acide chlorhydrique dilué la transposition se fait plus facilement. 1.05 gr. de la base fut dissous dans 10 c.c. HCl (1 c.c. HCl p. s. 1.2 à 4 c.c. H_2O) et chauffé pendant 10 minutes au bain-marie. En refroidissant 0.91 gr. du chlorhydrate se cristallise.

(1 à 4 H_2O); la solution était incolore; alors j'ai fait bouillir durant dix minutes; la solution se colorait en rouge. Après refroidissement j'ai neutralisé avec du carbonate de sodium ce qui détermina la précipitation d'une masse jaune. Celle-ci fut dissoute dans l'éther et filtrée, puis l'éther évaporé et la base impure dissoute dans une quantité juste suffisante d'acide chlorhydrique chaud et dilué. Après refroidissement le chlorhydrate s'est cristallisé en fines aiguilles encores rougeâtres. J'ai pu obtenir une seconde fraction de l'eau mère en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré.

Pour l'analyse je l'ai cristallisé encore une fois dans l'eau. A $\pm$ 210° il se colore en brun et fond à 255° avec destruction complète.

0.3825 gr. ont donné 0.3104 gr. AgCl.
0.1984 „ „ „ 0.1609 „ „
Trouvé: 20.09; 20.08 % Cl.
Calculé pour le chlorhydrate de di 6 tétrahydroquinolylméthane [1]), $C_{19}H_{22}N_2 . 2 HCl$: 20.19 % Cl.

Pour préparer la base elle même, le sel fut dissous dans l'eau, et la base précipitée avec du carbonate de sodium. Recristallisée dans l'éther ou dans l'alcool absolu elle forme des aiguilles jaunâtres d'un p. d. f. 130°.

0.1861 gr. ont donné 15.6 c.c. N à 16° et 774 m.m.
0.1171 „ „ „ 0.3543 gr. CO_2 et 0.0851 gr. H_2O.
Trouvé: 82.52 % C; 8.15 % H; 9.97 % N.
Calculé pour di 6 tétrahydroquinolylméthane [1]),
$C_{19}H_{22}N_2$: 82.01 % C; 7.91 H %; 10.08 % N.

La base réagit immédiatement avec le chlorure de l'acide benzènesulfonique. 1 gr. de la base fut agité avec 2 gr. de chlorure et avec une solution diluée de soude caustique. Il se forma une huile jaune. J'ai chauffé quelques minutes au bain-marie pour finir la réaction. En refroidissant l'huile s'est solidifiée. Elle fut recristallisée dans l'alcool absolu; il faut se servir d'une assez grande quantité d'alcool.

---

[1]) C'est le nom que je donne provisoirement à ce produit voir p. 269.

Elle se laisse recristalliser aussi dans l'acétone. Le corps se cristallise en aiguilles d'un p. d. f. 185°—186°.

0.1690 gr. ont donné 0.1449 gr. $BaSO_4$.
Trouvé: 11.77 % S.
Calculé pour disulfophényle di 6 tétrahydroquinolylméthane [1]), $C_{19}H_{20}N_2 . 2 SO_2C_6H_5$: 11.48 % S.

Nous avons donc vu que sous l'influence d'acides minéraux le tétrahydroquinoléinométhane subit une transposition intramoléculaire. Cependant il était possible en excluant l'eau, pouvoir préparer un sel de la base même. C'est pourquoi j'ai dissous 1 gr. dans l'éther absolu et j'ai introduit du gaz chlorhydrique. Un précipité blanc s'est formé, qui a pris bientot une couleur plus ou moins rose.

Il fut rapidement filtré à la trompe, lavé avec de l'éther absolu et mis dans le vide en présence de potasse caustique. C'est un corps très instable, il devient peu à peu plus foncé.

0.1601 gr. ont donné 0,1325 gr. AgCl.
Trouvé: 20 46 % Cl.
Calculé pour $C_{19}H_{22}N_2 . 2 HCl$: 20.19 % Cl.

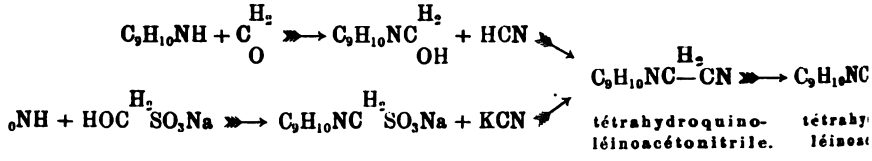
Quoique nous ayons vu (p. 260 et 262) que les cristaux, qui ne contiennent pas d'oxygène, se séparent du produit de réaction de 1 mol. de tétrahydroquinoléine avec 1 mol. de méthanal, on peut cependant accepter l' amino-alcool comme premier produit de la réaction. Les alcools alkylaminométhyliques sont des corps mal caractérisés, qui ne sont ni cristallisés, ni distillables. Donc pour montrer la formation de l'alcool tétrahydroquinoléinométhylique il fallait le transformer en un dérivé bien caractérisé.

Le nitrile me semblait devoir s'y prêter. Il pouvait être préparé aussi d'une autre manière, selon la méthode de Bucherer et Knoevenagel [2]). Cependant comme le nitrile n'était pas cristallisable, il fut saponifié et j'eus une amide bien

---

[1]) C'est le nom que je donne provisoirement à ce produit voir p. 269.
[2]) Ber. 37, 4073.

cristallisée. Cette même amide se forma aussi par la saponification du produit de la réaction de l'acide cyanhydrique sur l'huile jaune obtenue par la condensation d'une mol. de tétrahydroquinoléine avec une mol. de méthanal. Donc on peut accepter comme premier produit de la réaction de la tétrahydroquinoléine sur le méthanal l'amino-alcool.



A 23 c.c. d'une solution de 53.4 gr. $NaHSO_3$ dans 100 c.c. j'ai ajouté 10 c.c. de méthanal (35 gr. dans 100 c.c.) et ensuite 15 gr. de tétrahydroquinoléine et j'ai chauffé au bain-marie jusqu'à dissolution complète. Lorsqu'on refroidit ensuite, le sel de l'acide sulfonique se cristallise. Pour préparer le nitrile j'ai ajouté au liquide chaud une solution de 9.1 gr. KCN dans 15 c.c. d'eau.

Bientôt le nitrile s'est séparé à la surface du liquide comme une huile jaune; j'ai chauffé jusqu'à ce que la quantité d'huile n'augmentait plus, ensuite elle fut dissoute dans l'éther et séchée sur du chlorure de calcium. Après distillation de l'éther j'ai fractionné dans le vide. Ainsi j'ai obtenu sous 27 m.m. une fraction entre 193° et 195° (12 gr.) sous forme d'une huile presque entièrement incolore et épaisse, qui cependant n'a pas voulu se cristalliser.

0.1462 gr. ont donné 20.4 c.c. N à 19° et 747 m.m.
0,2255 „ „ „ 0.6381 gr. CO_2 et 0.1483 gr. H_2O.

Trouvé: 77.17 % C; 7.37 % H; 15.77 % N.

Calculé pour $C_9H_{10}NC\overset{H_2}{—}CN$: 76.66 % C; 7.03 % H; 16.31 % N.

Il ressort de l'analyse, que le corps n'est pas encore tout à fait pur. Comme l'amide obtenue par la saponification

se laisse facilement purifier par la cristallisation et que le nitrile lui-même avait moins d'importance pour notre but, il ne fut pas purifié davantage.

4 gr. de nitrile furent bouillis avec une solution de soude caustique dans l'alcool dilué, jusqu'à ce qu'on perçût l'odeur de l'ammoniaque et qu'une petite quantité diluée avec de l'eau donnait un précipité cristallin. Ensuite la masse entière fut diluée avec de l'eau, la masse blanche de cristaux fut filtrée à la trompe et lavée avec de l'eau et de l'éther. Rendement 3.5 gr.

Cette amide n'était pas encore pure. En cristallisant deux fois dans l'alcool j'ai obtenu des aiguilles blanches d'un p. d. f. 153°—154°.

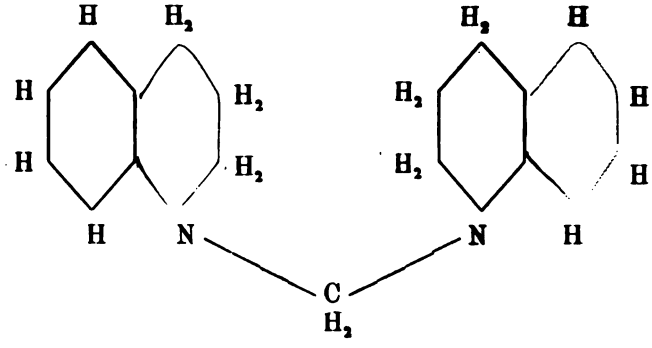
0.1567 gr. ont donné 19.9 c.c. N à 16° et 764 m.m.
0.1305 „ „ „ 0.3320 gr. CO_2 et 0.0910 gr. H_2O.
Trouvé : 69.38 % C; 7.81 % H; 14.88 % N.

Calculé pour $C_9H_{10}NC{-}CO{-}NH_2$ (H₂) : 69.40 % C; 7.42 % H; 14.76 % N.

Formation de l'amide au moyen de l'alcool tétrahydroquinoléinométhylique.

4 gr. de tétrahydroquinoléine furent ajoutés lentement en agitant à 4 gr. d'une solution de méthanal (c'est un excès). Au bout de quelques heures, j'ai dissous le produit de la réaction dans l'éther, et lavé une fois à l'eau. L'éther fut évaporé prudemment et le résidu agité avec une solution concentrée d'acide cyanhydrique et laissé jusqu'au lendemain. Le produit de la réaction fut dissous dans l'éther et séché avec du chlorure de calcium. Ensuite l'éther fut distillé et le résidu fractionné dans le vide. Sous 20 m.m. on obtint une fraction entre 155° et 166° (2 gr.) Ce produit brut a été saponifié comme ci-dessus et le produit purifié en le cristallisant dans l'alcool dilué. Il se formait alors des aiguilles blanches d'un p.d.f. 153°—154°. Mélangée avec l'amide obtenue de l'autre manière le point de fusion ne changeait pas. Donc les deux produits sont identiques.

Quant à la constitution des corps décrits, la formule suivante:



ditétrahydroquinoléinométhane.

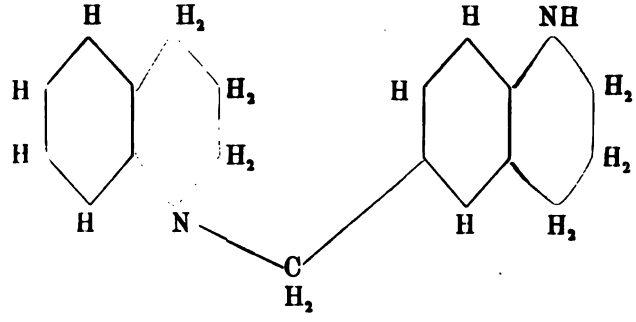
est la plus vraisemblable pour le produit du p. d. f. 61°—62°, d'accord avec ce qui est connu de l'action des aldéhydes sur des amines secondaires et avec ses propriétés. Sa grande faculté de cristalliser [1]) et sa grande instabilité envers des acides correspondent sans doute avec celles des dérivés diphénamiques des aldéhydes. Ce n'est pas un grief contre cette formule de constitution, que le corps ne donne pas du méthanal en le chauffant avec des acides minéraux. Il s'explique par la transposition intramoléculaire dans la base du p. d. f. 130°. Un cas analogue a été décrit par M. Pulvermacher [2]) qui n'a pas obtenu non plus du méthanal de $(o)NO_2C_6H_4\overset{H}{N}—\overset{H_2}{C}—\overset{H}{N}C_6H_4NO_2(o)$, ce qui a été expliqué plus tard par M. Meyer et Rohmer [3]) par la transposition dans un dérivé de diphénylméthane.

Un point cependant à mentionner: la formation du produit isomère, difficilement soluble dans l'éther, dont la structure

---

[1]) Eibner, Ann. 302, 335.
[2]) Ber. 25, 2764.
[3]) Ber. 33, 251.

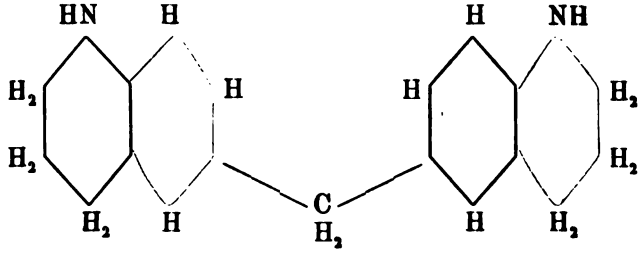
n'est pas encore éclaircie, peut faire douter de la constitution discutée et rend possible aussi la formule suivante:



Les efforts pour montrer la présence d'un groupe NH par la formation d'un dérivé benzoylique ou benzènesulfonique ont été vains. Agité en solution alcaline avec les chlorures des dits acides, il réagit fortement et il se forme une masse résineuse, mais je n'ai pas réussi à en obtenir un produit cristallisé.

Seule une étude plus approfondie du produit isomère, difficilement soluble dans l'éther, pourra nous éclaircir.

La base du p. d. f. 130° est sans doute:

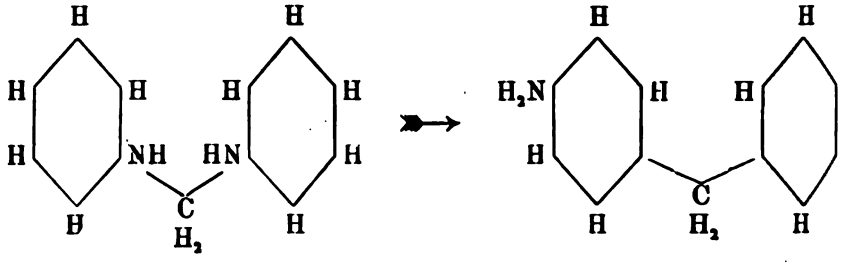


di 6 tétrahydroquinolylméthane [1]).

[1]) Pour prouver plus amplement la position para du groupe CH_2, j'ai tâché de préparer le di-6-quinolylméthane au moyen de p-diamidodiphénylméthane par la méthode de Skraup, mais je n'ai pas réussi à l'obtenir ni avec de l'acide arsénique ni avec de l'acide picrique comme agent oxydant. La fabrique de Meister Lucius et Bruning à Höchst avait eu la bienveillance de nous envoyer le p-diamidodiphénylméthane.

Elle est caractérisée comme diamine par sa combinaison avec deux mol. HCl et avec deux groupes $C_6H_5SO_2$.

La transposition intramoléculaire, par laquelle elle naît du corps du p. d. f. 61°—62°, soit qu'il est analogue aux composés diphénamiques susdits soit qu'il est le produit mi-transformé, est comparable à la transposition intramoléculaire de méthylènediphényldiïmine en p-diamidodiphénylméthane, trouvé par EBERHARDT et WELTER [1]):



Elle s'accorde aussi complètement avec la propriété de la tétrahydroquinoléine de réagir comme aniline substituée [2]).

Seulement il paraît qu'avec la tétrahydroquinoléine la transformation se fait plus facilement qu'avec l'aniline et est à ce point comparable à la transformation qui conduit à la benzidine.

Leyde, Janvier 1906.

Labor. de chimie org. de l'Université.

---

[1]) Ber. 27, 1804.

[2]) Selon BAMBERGER.

L'huile de coco.
Contribution à l'étude des graisses et des acides gras,

PAR *M.* J. J. REIJST [1]).

L'auteur commence par un aperçu historique de la chimie des matières grasses, ayant pour but spécial de mettre en lumière l'influence que la science et l'industrie ont excercée l'une sur l'autre, et la valeur de l'étude exacte de la littérature. Par quelques exemples éclatants, il démontre aussi quelles fautes peuvent se glisser parfois dans le texte des traités et comment souvent une découverte soi-disante nouvelle ne fait que retrouver des choses oubliées depuis longtemps. Enfin pour combler une lacune bien sensible, il ajoute à ce travail une liste comprenant autant que possible toute la littérature des matières grasses, arrangée chronologiquement et répartie en chapitres.

Le cocotier a eu une grande importance pour les habitants de l'Asie tropicale, même déjà dans la période Sanscrite, comme cela ressort des données étymologiques. L'usage de sa graisse est également ancien. Aux Indes on distingue deux qualités d'huile de coco; celle qui est obtenue des endospermes séchés, le coprah, qui n'est pas employé comme graisse alimentaire, et celle qui est préparée au moyen des endospermes fraîs, qui sert uniquement à l'alimentation. En Europe cette dernière huile de coco

---

[1]) Extrait de la thèse pour le grade de docteur en pharmacie, Leide, Déc. 1905.

se trouve seulement dans quelques magasins de comestibles indiens; l'huile de coco du commerce provient uniquement du coprah. Il devint denrée commerciale en Europe en 1814, mais ne prit un grand essor qu'après 1832, lorque son raffinage eut à peu près réussi. En 1849 et 1850 l'exportation de Ceylon n'était, pour ces deux années, que de 1.774.000 kilos; en 1853 seul elle avait déjà atteint 4.120.000 kilos, en 1861 l'importation en Angleterre et en Hollande accusait déjà 30 millions de kilogrammes, et depuis l'emploi du coprah va toujours en croissant. L'huile de coco est employé dans l'industrie des chandelles, dans la savonnerie et comme graisse alimentaire. Pour le premier but il faut les acides gras à un point de fusion élevé, pour le second on emploie les acides gras à un point de fusion plus bas, mais principalement la graisse elle même, tandisque pour la consommation elle doit encore subir un raffinage. Celui-ci a lieu en deux phases; d'abord les impuretés, principalement des restes de cellules et des matières albuminoïdes, sont éliminées, soit par décantation ou filtration, soit à l'aide de l'acide sulfurique, puis la graisse est neutralisée. L'huile de coco raffinée est employée dans la fabrication de la margarine, ou bien elle se vend directement comme beurre végétal, sous différents noms de fantaisie, par exemple lauréol, palmine, kunerol, végétaline, albene, lactine, nutréine, cocoline, etc. Voici les données analytiques de quelques-uns de ces produits.

	Graisse non raffinée.	Végétaline	Nutréine.	Cocostéari (Graisse de chocol
Glycérides.				
Poids spécifique à 30° C. . . .	0.9080	0.9090	0.9050	0.9105
Point de fusion	25.1° C.	26.0° C.	24.5° C.	28.2° C.
(Commencement de fusion) . .	24.3° C.	24.3° C.	21.8° C.	27.7° C.
Point de solidification	22.7° C.	23.1° C.	20.4° C.	27.2° C.
Indice acidimétrique	9.42	0.042	4.32	3.06

	Graisse non raffinée.	Végétaline	Nutréine.	Cocostéarine (Graisse de chocolat.
Glycérides.		Après 10 mois. 0.19		
dice Reichert Meissl. (acides gras volatils)	7.69	7.69	7.91	6.08
		Après 10 mois. 8.00		
dice de saponification	260.0	262.8	260.9	254.0
dice Hehner	92.2	92.1	90.8	93.4
dice d'iode	8.56	8.55	8.57	2.90
dice d'acétyle	9.50	1.90	8.75	6.10
ifraction N 38.7 . . . . . Δ	1.44931	1.44980	1.45003	1.44978
Acides gras (insolubles dans l'eau).				
ids moléculaire moyen . . .	207.6	206.02	206.9	210.5
ids spécifique à 40° C. . . .	0.8800	0.8800	0.8755	0.8805
int de fusion	25.9° C.	26.1° C.	24.3° C.	27.5° C.
int de solidification	23.4° C.	23.9° C.	22.4° C.	26.2° C.
dice de saponification	273.20	272.58	271.4	266.7
dice d'acétyle	0.1	2.0	12.0	7.33
. calculé sur la graisse . . .	0.092	1.84	10.9	6.95

Quant aux méthodes suivies il suffira de faire quelques remarques sur l'indice d'acétyle. Sur ce nombre il y a une différence entre deux opinions: celle de Benedict et Ulzer et celle de Lewkowitsch. Les premiers, qui ont inventé la méthode, veulent doser la teneur en acides oxygénés, et exécutent la détermination à l'aide des acides gras mis en liberté, pour écarter autant que possible l'influence des groupes hydroxyles, mis en liberté par l'hydrolyse, voire donc de la rancidité. Lewkowitsch au contraire fait usage de la graisse même. Il croit que les acides libres pourraient former des anhydrides mixtes. Benedict et Ulzer remarquent, qu'ils ne se sont jamais aperçus de cela; il est en

outre bien certain que ces anhydrides seraient saponifiés de nouveau par l'ébullition avec de l'eau, lors de l'élimination de l'acide acétique anhydre. Le second argument de Lewkowitsch, que l'indice d'acétyle des graisses mêmes serait une mesure de la rancidité, a aussi peu de valeur. Car ce nombre ne donne rien de plus que l'indice acidimétrique, et il est clair que l'indice d'acétyle des graisses elles-mêmes doit être égal à celui des acides gras, additionné de l'indice acidimétrique. Pourtant il y a un bon argument pour préférer la détermination de l'indice d'acétyle directement dans la matière grasse, c'est que les acides gras libres sont exposés à l'oxydation par l'oxygène de l'air, et peuvent donc présenter un indice d'acétyle trop élevé. Cela a été le cas pour les chiffres donnés, avec les acides gras de la nutréine et de la cocostéarine, dont l'examen n'a pu être exécuté que quelques jours après leur mise en liberté, et qui démontrent ainsi un indice d'acétyle plus élevé que la graisse même dont ils étaient dérivés. D'ailleurs, l'examen direct de la matière grasse se recommande à cause de sa simplicité. Il convient donc d'appeler indice d'acétyle la différence entre l'indice de saponification de la matière grasse acétylée et celui de la matière originale (exprimé en milligrammes de KOH et rapporté à un gramme de matière grasse).

Quant aux méthodes de détermination de l'indice de saponification, celle qui est préconisée par Henriques, et qui s'exécute à froid, est tellement dépendante de circonstances extérieures, qu'elle ne paraît pas préférable.

Les traités de chimie technique mentionnent généralement comme une particularité de l'huile de coco et de l'huile de palme la possibilité de la saponification à froid. Voici ce que cela signifie:

En mélangeant avec l'huile de coco à 35° C. environ la quantité équivalente de soude ou de potasse caustique en solution de 35 %, on obtient une émulsion homogène qui, par agitation prolongée, se prend en une masse moins

liquide. Lorsque le mélange a acquis un certain degré de consistance, reconnu par l'expérience, il est versé dans un récipient en bois et conservé sous bonne couverture pendant un ou deux jours, durant lesquels la saponification aura lieu avec un dégagement de chaleur assez fort. D'ailleurs ces deux graisses permettent l'addition de quantités assez remarquables d'autres matières grasses sans perdre ce caractère. Voilà ce qu'en disent les manuels de savonnerie.

Afin d'empêcher le refroidissement les expériences en petit furent exécutées dans une forte bouteille à manteau vide de Dewar. Il résultait de ces expériences d'abord que la présence d'acides gras libres facilite grandement la formation de l'émulsion épaisse de graisse et d'alcali. Sans doute, le savon formé y joue un rôle. Pourtant, celui-ci étant insoluble dans la lessive concentrée, ce rôle ne saurait être le même que dans une solution aqueuse de savon. Puis, en chauffant le mélange épais au bain-marie, on le voit devenir plus liquide et à 50° C. se cailler assez subitement, et se diviser en trois couches: la lessive en bas, puis le savon formé, enfin la graisse fondue. Par addition de 60 cM^3. d'eau pour 100 cM^3. de lessive, la masse redevient homogène, et acquiert en peu de temps une telle épaisseur, qu'elle ne peut plus être agitée. Peu de temps après elle devient translucide, et la saponification est complète.

En poursuivant ces expériences, il fut démontré que non seulement l'alcali, mais toute autre matière soluble peut former une émulsion avec de la graisse, pourvu que la concentration dépasse un certain degré. Ce caractère fut étudié avec le carbonate de potassium, le chlorure de calcium et le saccharose.

Toutes ces émulsions présentent la même propriété de se cailler à une température donnée. Puis, les solutions de ces matières permettent bien d'être émulsionnées avec une quantité voulue de graisse, mais au contraire, la graisse ne fait pas émulsion avec chaque quantité de solution, d'où il résulte que, c'est la graisse dans laquelle la

solution aqueuse est divisée en petits globules, contrairement à une émulsion ordinaire, où c'est la graisse qui se trouve sous forme de petits globules suspendue dans le liquide aqueux. En effet, on peut se convaincre de cet état de choses, en mettant en contact les deux liquides sous le microscope.

Et voici l'effet du savon, formé par les acides gras libres. Les globules de lessive s'enveloppent d'une pellicule de savon, qui prend peu à peu plus d'épaisseur et rend le mélange tellement visqueux, que la solution alcaline ne se sépare plus. On peut le constater sous le microscope. De la sorte il devient clair, pourquoi l'on préfère dans la savonnerie une graisse rancie à la graisse raffinée; on s'épargne ainsi beaucoup de travail puisqu'il est inutile alors d'agiter.

Quand la première partie de l'opération, le mélange, se fait de même dans la bouteille à manteau de Dewar, la température s'élève spontanément à 49° C.; on voit alors tout de suite la masse se cailler. Cette observation explique pourquoi, dans la savonnerie, on mélange en agitant jusqu'à l'épaisseur juste, avant de couler la masse dans le récipient en bois; on élimine ainsi la chaleur dégagée d'abord, de la sorte que la température ne puisse pas s'élever trop après. Il s'en suit aussi que la température dans la mise en bois ne doit jamais s'élever au-dessus de 50°, sans cela la lessive se sépare et la marche de la réaction est entravée. Et voilà aussi la cause de l'opinion généralement émise, que les graisses à stéarine ne subissent pas la saponification à froid: le point de fusion de ces graisses, environ 45°, est trop élevé pour que la graisse se trouve déjà, au moment du mélange avec la lessive, soit à la température de séparation, soit qu'elle l'atteigne par le moindre dégagement de chaleur spontané. Quant aux huiles, les glycérides non saturées s'opposent plus à la saponification que les autres, et par suite l'épaisseur du mélange nécessaire pour empêcher la séparation est difficilement atteinte.

Il restait donc à rechercher les facteurs qui influent sur

ce phénomène. En étudiant l'influence de la concentration de la lessive, on voit qu'une augmentation de concentration de celle-ci fait monter considérablement la température à la quelle le mélange se caille. En effet voici ce qui fut trouvé:

Concentration de la lessive.	Facilité de l'émulsion.	Température de séparation.	Chaleur mise en liberté par la saponification totale, exprimé en élévation de température du mélange.
20 %	ne s'émulsionne pas.	—	—
28 „	s'émulsionne difficilement	45° C.	40° C.
35 „	„ ordinairement	50° „	44° „
39 „	„ ordinairement	55° „	44° „
44 „	„ facilement	69° „	47° „
48 „	„ très facilement	85° „	49° „
50 „	„ très facilement	95° „	49° „

Donc, en augmentant la concentration de la lessive, on peut, pour chaque matière grasse, arriver à une concentration telle, que la température de séparation n'est pas atteinte par le dégagement de chaleur spontané; donc la saponification technique à froid n'est pas un caractère spécifique de l'huile de coco, mais peut s'effectuer avec une graisse quelconque, en choisissant bien les circonstances appropriées. Cette conclusion se trouve confirmée par l'expérience.

Le mécanisme de cette séparation à une température déterminée doit assurément être cherché dans l'influence de la température sur les propriétés physiques et moléculaires de la lessive d'une part, et de la graisse de l'autre, qui déterminent la possibilité de la formation d'une émulsion. Quant à celles de la graisse, on n'est pas à même d'y changer beaucoup; quant à celles de la lessive, on peut y apporter bien des variations en dissolvant dans le liquide des substances neutres, parce qu'on ne peut pas dépasser la quantité d'alcali équivalente. En effet on s'aperçoit, en ajoutant à un mélange caillé quelques pourcents d'alcali, ou bien de carbonate de potassium, ou de sodium ou de saccha-

rose, qu'instantanément la bonne émulsion se rétablit; seulement la température de séparation s'est élevée. En élevant la température jusqu'à une seconde séparation, on peut répéter l'expérience plusieurs fois. Ceci explique le rôle des matières de remplissage en savonnerie. Puisque le savonnier est restreint dans la quantité d'alcali admise, il ne peut élever la quantité d'eau incorporée dans le savon qu'en ajoutant des matières neutres; mais alors cette quantité d'eau peut être augmentée considérablement.

D'autre part, un mélange caillé peut être rendu homogène de nouveau en additionnant de l'eau et en chauffant. La saponification se fait alors dans une solution plus diluée; l'expérience démontre que cette concentration et cette température sont justement les circonstances dans lesquelles le savon se dissout. Avec l'huile de coco la lessive atteint alors une concentration de 19 % à 80° C.; le suif demande une dilution jusqu'à 6 %. Il se forme alors une véritable émulsion, c'est-à-dire que la graisse se trouve divisée en petits globules dans une solution aqueuse de savon. La surface de la graisse se trouvant ainsi agrandie de beaucoup, il est probable que la saponification s'effectue bien plus rapidement. Pour le suif cependant, la dilution devient trop grande pour permettre encore une saponification praticable. On peut conclure aussi de cette démonstration, que le caractère dit spécifique de l'huile de coco, d'entraîner d'autres matières grasses dans la saponification à froid, ne dépend d'autre chose que de l'abaissement du point de fusion du mélange.

Une autre particularité de la saponification à froid peut être expliquée par les déductions précédentes. Les gouttelettes de lessive, incorporées dans la graisse, s'enveloppent d'une pellicule de savon, qui ne permet que lentement le passage du liquide au dehors. Lorsque la graisse s'est solidifiée, la lessive ne peut plus s'emulsionner avec elle. Donc, dans le pourtour du bloc de savon, où par le refroidissement la température s'abaisse bientôt au-dessous

du point de fusion de la graisse, le progrès de la saponification est alors suspendu, et le savonnier doit rejeter les couches extérieures du bloc de savon, où se trouve beaucoup de graisse non saponifiée.

Pendant le cours de ces recherches, on démontra encore que les carbonates alcalins peuvent effectuer une saponification selon la formule: $K_2CO_3 + H_2O + —COOCH_2— = KHCO_3 + —COOK + HOCH_2—$, et puis, que les savons potassiques, contrairement à une opinion généralement admise dans les traités, peuvent très bien être séparés de leur solution par un sel, pourvu que ce soit un sel à ions identiques et assez soluble, par exemple la potasse caustique ou carbonique.

L'étude des acides gras, entrant dans la composition de l'huile de coco, exigeait d'abord une étude des méthodes de séparation qui sont en usage. La méthode classique de Heintz, quoiqu'elle ne soit pas parfaite, se montrait tout de même préférable aux autres, en tout cas après quelques améliorations. La plus grande difficulté qu'elle présente est la séparation des acides non saturés; le procédé de Gusserow, voire l'extraction par l'éther sous forme de sel plombique, reste encore préférable à la méthode de Partheil et Ferié qui emploient les sels de lithium, mais néanmoins elle n'est pas élégante. On peut pourtant transformer d'abord les acides non saturés en oxy-acides, dont les sels de magnésium sont très solubles dans l'alcool, même à 50 pCt., ce qui permet leur séparation des acides saturés selon la méthode de Heintz. Le procédé a lieu comme il suit:

Dissoudre la graisse dans l'éther, ajouter du brome en refroidissant, neutraliser l'excès de brome par le thiosulfate de sodium, distiller l'éther, saponifier le résidu par de la potasse alcoolique, distiller l'alcool, mettre en liberté les acides gras par de l'acide sulfurique dilué et distiller ceux-ci à la vapeur d'eau. Dissoudre les acides non volatils dans de la potasse caustique diluée et ajouter à la solution du savon un peu plus de la moitié de la quantité

d'azotate d'argent qui serait l'équivalent du brome employé. Bouillir une demie heure avec précaution, ajouter de l'acide chlorhydrique pour séparer l'argent, et rassembler les acides gras surnageants.

Sur les acides gras ainsi préparés, dans lesquels par conséquent les acides non saturés ont été transformés en oxyacides, on peut appliquer la méthode de Heintz; tout au moins celle-ci est encore capable d'une amélioration. Le procédé original de Heintz fait précipiter les acides gras par fractions au moyen de l'acétate de magnésium; la présence de l'acide acétique libre étant un obstacle à la précipitation des termes supérieurs, il fait saturer plus ou moins cet acide par de l'ammoniaque. Il semble préférable de neutraliser tout d'abord la totalité des acides gras par l'ammoniaque. Cette variation sera peut être peu importante à l'égard des graisses examinées par Heintz, dont la teneur en acide palmitique et stéarique était relativement grande; lorsqu'il s'agit au contraire, comme avec l'huile de coco, d'une graisse où les termes inférieurs sont prépondérants, ce mode opératoire donne de meilleurs résultats.

Lorsque l'acétate de magnésium ne donne plus de précipité, le liquide ne contient pratiquement plus rien que de l'acide acétique et les oxy-acides. Ceux-ci, après être mis en liberté, sont débarrassés au moyen de l'éther de pétrole, de la petite quantité d'acides saturés qui s'y trouvent encore, et puis examinés d'après Hazura. L'application de cet examen, à l'huile de coco, démontra comme acide non saturé uniquement présent l'acide oléique, en concordance avec la méthode de Farnsteiner au moyen de l'hexabromure.

Quant aux acides saturés, on trouva comme terme le plus élevé de la série de ces acides dans l'huile de coco l'acide myristique. Ce résultat est important car, quoiqu'il soit en concordance avec l'opinion d'Ulzer, Lewkowitsch croit au contraire avoir rencontré dans l'huile de coco une teneur en acide stéarique de 1 p. Ct., et Hehner et Mitchell

même de 30 p. Ct. Pour contrôler le résultat trouvé, l'huile de coco fut additionnée de 5 p. Ct. d'acide stéarique; en appliquant la méthode modifiée de Heintz, il fut possible de retrouver cette addition d'une façon absolue, de même que d'après la méthode classique de Chevreul: la dissociation d'une solution de savon de 0.1 p. Ct. à l'ébullition. D'autre part, comme il sera démontré plus loin, l'acide butyrique fait défaut dans l'huile de coco; les acides gras qui s'y trouvent sont donc, outre l'acide oléique, seulement les termes de la série des acides saturés compris entre les acides caproïque et myristique.

Des expériences, tentant à produire une séparation des acides gras d'une part, et des glycérides de l'autre, au moyen de la force centrifuge, aboutirent à un résultat inattendu. En faisant tourner la graisse pendant onze heures dans un centrifuge chauffé, faisant 1200 tours et qu'on laisse refoidir pendant qu'il est en mouvement, on obtient en effet, que le point de fusion de la masse refroidie ne reste plus le même dans le pourtour et au centre; on peut constater que les glycérides à poids moléculaire élevé se rangent plus à la circonférence. En examinant un mélange des sels des acides gras, on arrive au même résultat. Au contraire, les acides gras libres restent homogènes. Il est possible qu'il faille considérer un semblable mélange plus ou moins comme un produit de condensation. On sait bien que les acides gras tendent à la formation de molécules multiples. Aussi, dans le cours de ces recherches, on rencontra un produit acide, cristallisé dans une solution alcoolique des acides gras de l'huile de coco, et qui avait un point de fusion de 135° C. environ et un poids moléculaire élevé, mais qui néanmoins, après saponification et mise en liberté de l'acide gras, ne donnait que de l'acide myristique pur.

Des tentatives pour arriver à une séparation des glycérides eux-mêmes, visant à la transformation des glycérides non saturés en glycérides des oxyacides, n'eurent point d'effet.

Les recherches aboutirent au contraire à une méthode satisfaisante pour la recherche de l'huile de coco dans le beurre.

Les procédés de recherche de l'huile de coco dans le beurre sont tous basés sur la mise en liberté et le dosage de certains groupes d'acides gras, particulièrement parmi les acides volatils contenus dans ces deux substances grasses. Ces procédés utilisent soit les caractères physiques de ces acides gras (solubilité, forme des cristaux, etc.) soit leur dosage proprement dit.

Il paraît tout d'abord illogique de baser la détermination de la présence ou de l'absence de tel ou tel corps sur le dosage d'un de ses éléments constitutifs, qui n'est pas exclusivement particulier au corps cherché. Il semble pourtant difficile de ne pas utiliser ce mode d'opérer, car dans l'état actuel de nos connaissances, une substance caractéristique qui se trouve, par exemple, dans l'huile de sésame ou dans l'huile de coton, ne se rencontre pas dans l'huile de coco. Cette dernière se distingue des autres matières grasses alimentaires par sa teneur en acides gras des groupes C_6 à C_{14}.

Or, il résultait des recherches mentionnées que si d'une part les acides palmitique et stéarique sont absents dans l'huile de coco, d'autre part l'acide butyrique est également absent. Lors du dosage des acides volatils, l'acide laurique ne distille presque pas, et par conséquent, pour la recherche de l'huile de coco, le chimiste se voit réduit à la détermination des acides caproïque, caprylique et caprique.

Dans la „Zeitschrift für die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel" **10**, p. 625. M. Orla Jensen, publia des études très intéressantes qui, au point de vue théorique, sont d'un grand appui pour la méthode sous-indiquée. Pourtant, au point de vue pratique, il faut remarquer que celle-ci se rattache d'une façon naturelle à celles qui sont ordinairement employées pour l'analyse du beurre.

On peut utiliser pour l'analyse les propriétés des sels

argentiques des acides gras, comme le fait M Aage Kirschner (Zeitschrift f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 9, p. 65). Mais sa méthode paraît peu pratique pour la recherche de l'huile de coco dans le beurre; il convient toutefois de rappeler qu'elle est destinée à une autre application. M. Kirschner soumet le liquide obtenu par la distillation suivant le procédé de Reichert-Meiszl, de nouveau à ce procédé, après en avoir toutefois éliminé les acides gras précipitables à l'état de sels argentiques.

Or, on sait que dans le procédé de Reichert-Meiszl, on ne distille qu'une certaine fraction des acides volatils, fraction qui ne peut être chaque fois la même, qu'à la condition essentielle d'opérer toujours de la même façon et dans les mêmes conditions. C'est précisément grâce aux recherches de M. Jensen, qu'on peut apprécier l'influence des divers facteurs qui entrent en ligne de compte.

Donc, pour doser les parties précipitables et non précipitables par l'azotate d'argent dans les acides volatils obtenus par le procédé Reichert-Meiszl, car c'est la partie essentielle de la méthode de M. Kirschner, il semble préférable d'opérer ainsi qu'il suit: effectuer la précipitation au moyen d'une quantité connue de solution déci normale de nitrate d'argent, séparer le précipité obtenu par filtration, le laver, et doser dans la liqueur l'excès d'argent à l'aide d'une solution déci-normale de chlorure de sodium, par la méthode de Mohr. En exprimant les résultats obtenus en centimètres cubes de solution déci-normale, ramenés à 5 grammes de matière grasse, on parvient de cette façon, à scinder l'indice de R. M. en deux parties, dont l'une représente la quantité d'acides gras volatils précipitables sous forme de sels d'argent. C'est ce nombre qu'il convient de désigner sous le nom „d'indice argentique". Il ne correspond pas tout à fait à ce que M. Jensen a appelé l'indice caprylique (Caprylsäurezahl).

M. Jensen veut faire l'analyse compléte des sels d'argent séparés et y doser l'acide caprylique. Il pense que c'est

seulement de cette façon qu'on peut obtenir de meilleurs résultats qu'avec les procédés pratiques ordinairement employés.

Il me semble au contraire, qu'en envisageant le résultat pratique à obtenir, une méthode permettant le dosage de la totalité des acides volatils précipitables par l'azotate d'argent, peut rendre des services très utiles. Et comme ce n'est pas seulement l'acide caprylique, qui est précipité par l'azotate d'argent, l'emploi d'un terme spécial, ne définissant rien, tel que celui d'indice argentique, paraît préférable. Pour fixer les idées, voici quelques exemples. On trouve pour des beurres ayant un

indice Reichert-Meiszl de:	31.8	31.4	30.28	29.6	29.5	27.9	27.7	19.28
un indice argentique de:	5.06	5.55	5.27	5.11	4 79	5.40	4.62	2.10.

On peut se demander lesquels des acides volatils contenus dans le liquide, obtenu par le procédé de Reichert-Meiszl, se trouvent dans le précipité argentique.

Si l'on examine la solubilité du butyrate d'argent, on voit que l'acide butyrique ne peut pas contribuer à cette précipitation. Car, même en admettant que la totalité des acides volatils d'un beurre à indice R. M. élevé soit de l'acide butyrique, et en tenant compte de cette circonstance que la dissociation du butyrate d'argent, et par conséquent, sa solubilité sera diminuée, on voit qu'une solution décinormale d'azotate d'argent ne peut pas précipiter l'acide butyrique dans ces conditions.

En effet, supposons un beurre ayant un indice R. M. de 33. Il fournira un distillat qui, après neutralisation, sera de 133 c.c. Or en ajoutant 40 c.c. d'azotate d'argent décinormal, le volume deviendra 173 c.c. D'où il résulte que la concentration du butyrate d'argent sera $^{3.3}/_{173}$ normale, alors que sa solubilité en présence d'un excès d'azotate d'argent est telle, que la solution devient $^{1}/_{56}$ normale.

La solubilité du caprylate et du caproate d'argent, au contraire, est assez petite pour permettre un dosage, par la méthode volumétrique, notamment du premier. En présence d'un excès d'azotate d'argent, la solution du caproate

d'après Jensen, n'est que 0,0013 normale et celle du caprylate 0,0002 normale. Or, comme une solution saturée d'acide caprylique est 0,0056 normale, il suit de là que presque 97 % de l'acide caprylique sont précipités par la solution argentique et même dans une solution non saturée la majeure partie sera précipitée.

En effet, en appliquant la méthode indiquée à un mélange de 25 c.c. d'acide butyrique déci-normal et de 100 c.c. d'une solution saturée d'acide caprylique, on retrouve 97 % de ce dernier.

Une solution saturée d'acide caproïque atteint une concentration 0.078 normale; donc, dans des solutions saturées complétement, ou à demi, cet acide sera précipité dans la proportion de 95 à 97 %. Par l'expérience on trouva un chiffre un peu plus bas que par le calcul, 86 %. Enfin, puisque l'acide caprique est à peu près insoluble dans l'eau, nous pouvons conclure que ce sont, presque exclusivement, les acides caproïque et caprylique qui contribuent à la détermination de l'indice argentique et même que ce nombre représentera la presque totalité (plus de 90 %) de ces deux acides présents dans le liquide à doser, du moins si leur concentration n'y est pas trop minime.

Pour l'application de cet indice argentique à la recherche de l'huile de coco dans les beurres, il ne faut cependant pas le déterminer uniquement dans le liquide distillé par le procédé Reichert-Meiszl, et chercher ainsi à obtenir des valeurs limites, en le déterminant dans un grand nombre de beurres, car dès que la teneur en acide caprylique devient un peu élevé, les 110 c.c. du distillat ne sont pas suffisants pour le dissoudre. On peut le constater aisément, en distillant par le procédé de Reichert-Meiszl, une matière grasse contenant de l'huile de coco: on voit, à la surface du distillat, une goutte huileuse qui contient la plus grande partie de l'acide caprylique. De sorte qu'en filtrant, pour le dosage, on élimine l'acide le plus important pour la recherche de l'huile de coco. En outre, lorsque cette goutte

contient de l'acide caprique (insoluble dans l'eau), celui-ci retient, d'après M. Jensen, une quantité considérable des autres qui sans cela se seraient dissouts dans l'eau. M. Jensen a démontré l'influence prépondérante de ces circonstances sur le résultat du dosage des acides volatils, exécuté sur des quantités variables de matières grasses, et ramené par le calcul à 5 grammes.

Néanmoins en faisant le dosage des acides volatils d'après Reichert-Meiszl, on peut augmenter le volume du liquide distillé et obtenir, par exemple, 300 c.c. au lieu de 110. On se place ainsi dans des conditions telles que l'acide caprylique reste en solution et, par conséquent, n'est pas éliminé par la filtration ultérieure. L'indice argentique sera donc, dans ce volume plus grand, plus élevé que celui, qui est obtenu pour 110 c.c. Le beurre pur, au point où en sont nos connaissances, n'a pas une teneur en acide caprylique tellement élevée, que cet acide ne saurait être soluble dans les 110 c.c. de l'indice Reichert Meiszl. Donc, avec un beurre pur, l'indice argentique obtenu avec 300 c.c. ne peut être plus élevé que celui qui est obtenu avec 110 c.c. au contraire, il aurait plutôt une tendance à être un peu plus bas, à cause de la plus grande solubilité du précipité argentique dans un plus grand volume de liquide.

En indiquant ci-dessous la méthode, il convient d'y ajouter la description du procédé Reichert-Meiszl tel qu'il s'emploie, dans le Service de l'inspection des beurres et dans les stations de contrôle des beurres en Hollande.

„Verser dans un ballon d'environ 300 c.c. 5 grammes beurre fondu et filtré; ajouter quelques morceaux de pierre-ponce, 20 c.c. de glycérine et 2 c.c. d'une solution de soude caustique, exempte de carbonate (2 c.c. de cette solution doivent neutraliser 30 à 35 c.c. de l'acide sulfurique dont il est question plus loin). Chauffer, en agitant fréquemment, sur la flamme directe du gaz, jusqu'à complète saponification. Dissoudre le savon obtenu dans 90 c.c. d'eau bouil-

lante et, pour mettre les acides gras en liberté, ajouter 5 c.c. d'acide sulfurique dilué (25 c c. d'acide sulfurique concentré dans un litre d'eau). Relier le ballon à un réfrigérant et distiller 110 c.c.; ce résultat doit être obtenu en 30—40 minutes à partir du moment où la première goutte du distillat tombe dans le récipient. Mélanger le distillat par agitation, passer sur un filtre sec et recueillir 100 c.c. qu'on titre avec la soude déci-normale en prenant la phénolphtaléine comme indicateur. Le nombre de c.c. employés, augmenté de $^1/_{10}$, est l'indice Reichert-Meiszl."

Indice argentique. — „Ajouter au liquide filtré et neutralisé 40 c.c. d'une solution déci-normale d'azotate d'argent; filter et laver le précipité jusqu'à obtention d'environ 200 c.c. de liquide, auxquels on ajoute 50 c.c. d'une solution déci-normale de chlorure de sodium et deux gouttes d'une solution saturée de chromate de potassium. Titrer l'excès de chlorure de sodium à l'aide de la solution déci-normale d'azotate d'argent. La différence entre le nombre de centimetres cubes de solution argentique employé en tout, et le nombre des centimètres cubes de solution de chlorure de sodium $^n/_{10}$, augmentée d'un dixième, s'appelle l'indice argentique. Effectuer un autre dosage des acides volatils d'après Reichert-Meiszl, pour obtenir 300 c.c. de distillat (pour cela, chaque fois qu' environ 100 c.c. seront distillés, on versera par l'entonnoir à robinet 100 c.c. d'eau dans le ballon distillatoire). Agiter le liquide distillé, filtrer sur un filtre sec, recueillir 250 cc. de liquide filtré, qu'on neutralise par de la soude déci-normale, en prenant la phénolphtaléine comme indicateur. Ajouter à ce liquide 40 c.c. d'une solution déci-normale d'azotate d'argent, filtrer, laver jusqu'à l'obtention d'environ 350 c.c. de liquide, et continuer comme il est décrit plus haut. Le nombre trouvé augmenté d'un cinquième, s'appelle le second indice argentique. Lorsque

ce second indice sera plus élevé que le premier, il y a lieu d'admettre la présence de l'huile de coco dans le produit analysé."

En procédant de la sorte, on ne fait pas entrer en ligne de compte la valeur absolue de l'indice argentique et on ne considère que la manière dont se comporte le beurre analysé lors du titrage argentique du produit des deux distillations.

Ce point doit être considéré comme très important, car on connaît les inconvénients, pour ne pas dire plus, auxquels on s'expose en voulant caractériser, par des chiffres limites constants, un produit naturel, et par cela même, de composition variable, comme le beurre. On en arrive alors à appeler „anormal" tout produit dont la composition ne rentre pas dans les limites adoptées par l'opérateur. Il semble préférable de beaucoup, de se passer, autant que possible, des valeurs limites et de ne considérer que le sens de la variation entre les deux indices argentiques obtenus, comme il a été exposé plus haut.

Suivent maintenant les résultats obtenus en analysant deux beurres, certainement purs, mais dont le premier, à cause du rapport anormal existant entre l'indice de réfraction et l'indice R.-M. pourrait être considéré comme renfermant de l'huile de coco et dont le second est remarquable par un indice R.-M. très bas. Nous avons trouvé pour ces deux beurres:

	I	II
Indice de réfraction	42.6	46.2
Indice de R.-M.	25.0	19.4
Premier indice argentique	4.73	2.10
Second indice argentique	4.62	2.00

On voit donc que ces beurres, quasi-anormaux, se sont comportés normalement avec cette méthode.

Ci-dessous se trouve un tableau, résumant l'analyse de 12 échantillons de beurres purs, auxquels j'ai ajouté respectivement 5 % et 10 % d'huile de coco.

	Acides gras volatils en c.c. de soude $\frac{n}{10}$ dans le distillat de		Indice argentique		Différence entre le 2e indice argentique et le 1er
	110 c.c. R.-M.	300 c.c.	110 c.c. 1er indice argentique	300 c.c. 2e indice argentique	
Beurre I	21.1	24.4	3.1	2.6	— 0.5
avec 5 % d'huile de coco	18.7	25.0	5.5	6.2	+ 0.7
» 10 % » » »	18.9	25.1	5.4	7.8	+ 2.4
Beurre II	21.5	26.9	4.1	3.7	— 0.4
avec 5 % d'huile de coco	19.7	26.9	3.6	7.1	+ 3.5
» 10 % » » »	19.9	27.0	5.1	8.3	+ 3.2
Beurre III	22.55	25.1	4.8	4.45	— 0.35
avec 5 % d'huile de coco	22.1	25.6	4.0	8.3	+ 4.3
» 10 % » » »	21.0	25.6	4.8	9.2	+ 4.4
Beurre IV	22.6	26.2	4.5	4.3	— 0.2
avec 5 % d'huile de coco	22.2	27.5	4.1	8.2	+ 4.1
» 10 % » » »	21.7	27.4	5.1	8.4	+ 3.3
Beurre V	23.4	27.0	4.8	4.8	0
avec 5 % d'huile de coco	23.1	27.4	5.6	7.4	+ 1.8
» 10 % » » »	23.0	28.6	5.5	8.3	+ 2.8
Beurre VI	24.4	27.6	6.2	5.9	— 0.3
avec 5 % d'huile de coco	24.2	29.4	5.6	8.1	+ 2.5
» 10 % » » »	22.1	28.8	5.4	8.4	+ 3.0
Beurre VII	26.0	29.6	5.1	4.9	— 0.2
avec 5 % d'huile de coco	25.1	30.2	6.8	7.2	+ 0.4
» 10 % » » »	24.65	30.3	6.8	8.2	+ 1.4
Beurre VIII	26.2	30.0	6.2	6.2	0
avec 5 % d'huile de coco	24.6	30.2	7.15	8.4	+ 1.25
» 10 % » » »	24.5	31.1	6.9	8.5	+ 1.6
Beurre IX	26.4	29.8	5.8	5.7	— 0.1
avec 5 % d'huile de coco	25.5	29.9	6.0	7.0	+ 1.0
» 10 % » » »	25.4	30.5	5.9	8.6	+ 2.7
Beurre X	27.5	30.9	6.05	6.1	+ 0.05
avec 5 % d'huile de coco	26.7	31.7	6.9	9.0	+ 2.1
» 10 % » » »	26.2	32.3	7.6	9.4	+ 1.8
Beurre XI	27.9	31.3	5.1	5.1	0
avec 5 % d'huile de coco	26.7	31.6	6.2	8.1	+ 1.9
» 10 % » » »	26.5	31.6	6.1	8.3	+ 2.2
Beurre XII	28.4	32.4	5.9	5.95	+ 0.05
avec 5 % d'huile de coco	26.7	32.8	6.4	7.3	+ 0.9
» 10 % » » »	26.6	32.9	6.2	8.4	+ 2.2

On voit, que dans les 12 beurres purs le second indice argentique est égal au premier ou moindre que celui-ci; dans deux cas seulement, il est supérieur de 0.05.

Mais cet écart, très petit surtout en comparant l'élévation chez les beurres falsifiés, reste dans les limites des erreurs d'analyse.

Au contraire, une addition de 5 % d'huile de coco donne toujours une élévation très remarquable du second indice argentique. Mes résultats sont donc absolument d'accord avec ceux de M. Jensen, d'après lesquels une minime addition d'huile de coco à un beurre peut être reconnue qualitativement par l'élévation du titre en acide caprylique. Seulement on peut donner à ce principe une forme pratique, plus en harmonie avec les méthodes actuellement employées pour l'analyse des beurres.

Grâce à ces recherches, nous pouvons examiner aussi facilement une graisse quant à la présence de l'acide butyrique en examinant les acides volatils. On secoue ces acides avec un peu d'eau et de l'hydroxyde d'argent récemment préparé et l'on filtre.

Parce que nous savons maintenant que 100 c.c. d'eau de 15° C. dissolvent en maximum 4 c.c. de capronate d'argent $\frac{n.}{10}$ et 1.4 c.c. de caprylate $\frac{n.}{10}$, un liquide seulement saturé de ces deux sels ne titrera jamais plus que 5.4 $\frac{n.}{10}$ par 100 c.c. du filtrat.

En choisissant la quantité de graisse et d'eau en rapport avec les acides volatils, nous pouvons avoir soin d'une saturation du caproate et du caprylate d'argent et ainsi faire même une analyse quantitative.

Deux analyses pour le beurre de coco donnaient seulement une quantité de 2 c.c. $\frac{n.}{10}$ de sels argentiques. C'est grâce à cette méthode qu'on obtint le résultat mentionné plus haut que l'acide butyrique est absent dans l'huile de coco.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur le dosage de l'azote dans les salpêtres,

PAR *M.* W. VAN DAM.

Dans une communication sur l'oxydation de l'acide oxalique par l'acide nitrique, M. DÉBOURDEAUX montrait, (C. R. **136**, p. 1668) qu'en présence d'une certaine quantité de sulfate de manganèse et d'acide sulfurique, la réaction peut être représentée par l'équation suivante:

$$4\,(C\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{}-OH)_2\,2\,.\,aq + 2\,KAzO_3 + H_2SO_4 = 13\,H_2O + K_2SO_4 + 8\,CO_2 + Az_2O.$$

L'auteur a donné les circonstances de concentration les plus favorables pour obtenir la réaction, indiquée ci-dessus, et la méthode convenable pour doser l'azote au moyen de cette réaction; l'acide oxalique non oxydé peut-être titré par une solution de permanganate de potassium.

Pour trois motifs j'ai fait controler la méthode de M. DÉBOURDEAUX:

1°. Une simple méthode volumétrique serait préférable à la méthode de M. SCHLOESING, qui exige, toute excellente

qu'elle est, plus d'expérience qu'un seul titrage avec une solution de permanganate de potassium [1]).

2°. Il me paraissait peu probable qu'on pût se figurer une température déterminée, où la réaction prend fin M. DÉBOURDEAUX avait donné 94° C.

3°. Je croyais improbable que la méthode donnât des résultats très exacts, la durée d'un seul dosage étant assez considérable, tandis que, chacun le sait [2]), l'acide oxalique est oxydé par l'oxygène de l'air en présence d'un sel de manganèse, ce dernier étant un catalyseur très fort. On pouvait donc s'attendre à une oxydation partielle de l'acide oxalique par l'oxygène de l'air au lieu de celui du salpêtre, ce qui donnerait un chiffre plus élevé pour l'azote.

Quand un des étudiants eut entrepris de contrôler la méthode, il se montra dès la première expérience un phénomène particulier. On employa du nitrate de potassium pur, mêlé avec de l'acide oxalique, du sulfate de manganèse et de l'acide sulfurique, tout comme l'a indiqué M. D. et la solution fut chauffée dans l'eau bouillante. Mais pendant plusieurs heures on n'observa pas même de traces d'un développement de gaz, tandis que le titre de l'acide oxalique diminuait très lentement, par suite de l'oxydation par l'oxygène de l'air, comme on le verra plus loin.

En continuant l'échauffement dans l'eau bouillante, le développement de gaz se montra assez soudainement; évidemment la réaction mentionnée par M. D. avait commencé. En répétant l'expérience plusieurs fois, le même phénomène a été observé, ce qui fait penser à ce qu'on voit, par exemple, en faisant réagir l'acide oxalique et le permanganate de potassium, réaction avec une période d'incubation. Comme on le sait [3]), en oxydant avec de l'acide nitrique, l'acide nitreux qui se forme, fonctionne souvent

---

[1]) Voir e. a. VAN DEVENTER, Z. f. Ph. Ch. T. XXXI, p. 50.

[2]) Voir e. a. JORISSEN et REICHER, Z. f. Ph. Ch. T. XXXI, p. 142.

[3]) Voir e. a. OSTWALD, Lehrb. der Algem. Chemie, II, 2, p. 268.

comme catalyseur, donc l'on pouvait s'attendre à la formation de traces d'acide nitreux, qui accélère la réaction. En effet, une goutte d'une solution très diluée de nitrite de potassium suffit pour faire commencer le développement de gaz. M. D. n'a pas mentionné ce phénomène; probablement les matières employées par lui n'avaient pas la même pureté que les miennes.

La formation de l'acide nitreux pouvait être démontrée facilement par la réaction avec l'acide sulfanilique. Les chiffres trouvés pour l'azote étaient trop élevés, comme on pouvait s'y attendre.

En considérant ce résultat, j'ai entrepris de rechercher si le gaz Az_2O, qui se développe pendant la réaction, n'était pas mêlé d'autres oxydes de l'azote. Dans ce but, j'ai chauffé avec un réfrigérant à reflux une quantité, soigneusement déterminée, d'acide nitrique, mêlée avec le mélange de M. D. L'air de l'appareil fut chassé par un courant d'acide carbonique anhydre; je me suis convaincu que le courant de gaz n'emportait pas d'acide nitrique en quantité mesurable. Le protoxyde d'azote fut lavé par une solution chaude (100° C.) concentrée de potasse caustique, puis recueilli dans un tube calibré et mêlé avec de l'air, pour constater si le volume n'avait pas diminué. En outre j'ai déterminé la quantité de l'acide nitrique, en titrant le reste de l'acide oxalique. J'ai opéré ainsi qu'il suit:

20 c.M³. d'acide nitrique ($1.06 \times \frac{1}{10}$ n.) furent chauffés avec 25 c.M³. d'une solution d'acide oxalique ($4.96 \times \frac{1}{10}$ n.) et la quantité nécessaire de la solution de sulfate de manganèse et d'acide sulfurique. On obtint 23.9 c.M³. de gaz à la température de 18° C. et 770 m.M. Mêlés avec 22.7 c.M³. d'air, le volume trouvé était 46.4 c.M³., au lieu de $23.9 + 22.7 = 46.6$ c.M³. Il résulte donc de ce chiffre que le gaz Az_2O était assez pur.

Par la réduction à 0° C. et 760 m.M. on trouva 22.08 c.M³. au lieu de 24 c.M. qu'exige la théorie. Sur le mercure du

tube calibré se trouvait 1 c.M³. de lessive de potasse, qui absorbait à la température ambiante ± 1 c.M³. de gaz. Je trouvais donc un déficit pour l'azote; pourtant le titrage de l'acide oxalique a donné également un chiffre trop petit. J'ai employé 19.6 c.M³. de la solution de permanganate de potassium (0.2 n.), ce qui donne pour l'azote 21.9 % au lieu de 22.2 %, exigé par la théorie. En répétant l'expérience, la durée de l'échauffement fut prolongée. Je trouvais:

Par le titrage	Par la quantité de Az_2O	Théorie
22.1 % Az.	22.4 %.	22.2 %.

Il semblait donc, qu'en employant un courant d'acide carbonique anhydre, la méthode donnait de bons résultats. Dans une deuxième communication [1]) M. D. a donné sa manière d'analyser les salpêtres. J'ai fait quelques expériences comparatives avec des échantillons de salpêtre du Chili, qui furent analysés suivant la méthode de M. Schloesing [2]).

Les chiffres trouvés montrent, que la méthode est exacte les manipulations sont très simples. Il est pourtant absolument nécessaire d'employer de l'acide carbonique.

J'ai préparé les solutions suivantes:

1°. 6 Gr. de sulfate de manganèse + 8 c.M³. d'acide sulfurique concentré, dissous dans 24 c.M³. d'eau distillée [3]).

2°. 12.6 Gr. d'acide oxalique + 50 c.M³. d'acide sulfurique concentré par litre [3]).

3°. 8.5 Gr. de l'échantillon de salpêtre par ½ L.

---

[1]) Bull. d. l. Soc. Chim. [3] 31, 3—6.

[2]) M. van der Meulen, directeur suppléant de l'Inst. d'exp. agronomiques a eu la bienveillance de me céder les échantillons, ce dont je lui exprime ici mes sincères remerciments.

[3]) Je préfère conserver la solution du sulfate de manganèse et celle de l'acide oxalique séparément. A la solution de l'acide oxalique on ajoute l'acide sulfurique, pour conserver le liquide, suivant la méthode de Riegler (Z. f. anal. Ch. 35, p. 522).

Dans une fiole d'Erlenmeyer furent mêlés:

30 c.M³. de la solution I, 60 c.M³. de II et 10 c.M³. de III; le mélange fut chauffé à 100° C. pendant 3½ heures. Pour les expériences comparatives l'une des deux fioles fut munie d'un petit tube en verre pour le courant d'acide carbonique (il n'est pas nécessaire que ce tube atteigne la surface du liquide). J'ai opéré dans tous les cas avec un réfrigérant à reflux.

Voici les résultats:

Titrage de la solution II: $1.008 \times \frac{2}{10}$ n.

" " " " du permanganate $1.0055 \times \frac{2}{10}$ n.

N°. de l'échantillon	c.M³. de permanganate	% d'Az trouvé	% d'Az suivant la méthode Schloesing.
I Sans CO_2	23.97	15.4	
Avec "	23.87	15.0	14.95
II Sans CO_2	23.3	15.28	
Avec "	23.8	15.06	15.10
III Sans CO_2	22.15	15.73	
Avec "	22.7	15.51	15.65
IV Sans CO_2	21.7	15.91	
Avec "	22.7	15 50	15.40
V Sans CO_2	22.8	15.47	
Avec "	23.3	15.28	15.20
VI Sans CO_2	— [1])		
Avec "	2.40	14.98	14.84
VII Sans CO_2	22.8	15.47	
Avec "	23.55	15.38	15.25
VIII Sans CO_2	21.0	16.89	
Avec "	21.6	15.95	15.85

Comme il résulte de ces chiffres, on trouve dans tous les cas trop d'azote, quand on n'opère pas dans une atmosphère

[1]) La réaction n'avait pas encore commencé après quatre heures d'échauffement.

d'acide carbonique anhydre; sans doute il faut attribuer ce phénomène à l'oxydation d'une petite quantité de l'acide oxalique par l'oxygène de l'air, comme je l'ai indiqué ci-dessus. En chassant l'air de l'appareil, la méthode donne de très bons résultats, comme on l'a vu dans la table. Il est superflu de chauffer lentement, comme l'a indiqué M. D., mais il est recommandable d'ajouter une goutte d'une solution très diluée de nitrite de potassium. Il est facile de calculer si la quantité ajoutée peut avoir une influence sur le chiffre de l'azote.)

Quant à la température de 94° C., à laquelle la réaction est censée prendre fin, comme l'indique M. D., mes recherches de la vitesse de la réaction, dont j'espère donner les résultats plus tard [1]), m'ont appris, qu'on ne peut indiquer une température déterminée, à laquelle la réaction prend fin. Comme on pouvait s'y attendre, la réaction marche plus vite à mesure que la température s'élève.

---

[1]) Il y a déjà deux ans que j'ai obtenu les résultats dont il est question dans ce mémoire, et qui forment la première partie de mon travail.

Nouvelles recherches sur l'action des bases sur l'hydrate de chloral,

PAR *M.* J. E. ENKLAAR.

Dans les tomes XXIII N°. 6 et XXIV N°. 5 et N°. 6 de ce Recueil j'ai publié les résultats de mes recherches sur l'action des hydroxydes de potassium, de sodium et de calcium sur l'hydrate de chloral et l'influence des sels neutres. Maintenant je peux compléter ces recherches, surtout dans le but d'examiner le retardement apparent des sels neutres des acides faibles sur la réaction susdite. La plus grande solubilité de l'hydroxyde de barium permettait de mélanger le sel avec la quantité de base exigée sans rendre trop grand le volume de la solution. Un acétate de calcium, un produit de MERCK, donna, comme je viens de dire, un chiffre peu élevé pour la constante de la réaction, tandis qu' avec les échantillons d'acétates de calcium d'autre origine on a obtenu des chiffres considérablement plus élevés et qui indiquaient tous une accélération. S'agissait-il ici en effet d'une action des sels neutres, retardant la réaction, ou l'action anormale du sel était-elle causée par une composition anormale des produits employés, voilà la question, qui était restée sans réponse. Les déterminations avec l'hydroxyde de barium ont procuré les données pour trouver cette réponse.

En premier lieu des quantités équivalentes d'hydrate de chloral et de barium furent mélangées. Pour la constante de la réaction je trouvai les valeurs suivantes.

Tableau I.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ba(OH)_2$ = 10.

1e Série.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	9.408	9.408	—
14	8.796	8.796	0.0021
30.5	8.184	8.184	0.0020
47	7.572	7.572	0.0020
64.5	7.124	7.124	0.0019
84.5	6.471	6.471	0.0019
105.5	6.144	6.144	0.0018
127.5	5.573	5.573	0.0018
152.5	5.206	5.206	0.0017

Moyenne: 0.0019.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ba(OH)_2$ = 10.

2e Série.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	9.402	9.402	—
15	8.837	8.837	0.0018
31	8.327	8.327	0.0017
46	7.857	7.857	0.0017
62	7.262	7.262	0.0018
95	6.675	6.675	0.0016
118.5	6.242	6.242	0.0015
141.5	5.818	5.818	0.0015

Moyenne: 0.0017.

Ensuite je déterminai la constante de la réaction d'un mélange, où l'hydrate de barium se trouvait avec un excès plus ou moins grand au dessus de l'équivalent. Les résultats sont les suivants:

Tableau II.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ba(OH)_2$ = 12.

1e Série.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	5.560	7.560	—
15	4.360	6.360	0.0070
31	3.292	5 292	0.0073
47.5	2.410	4.410	0.0076
66.5	1.717	3.717	0.0077
85.5	1.402	3.402	0.0070
108.5	0.835	2.835	0.0076

Moyenne: 0 0074.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ba(OH)_2$ = 12.

2e Série.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	5.783	7.783	—
17.5	4.285	6 285	0.0075
52	2.424	4.424	0.0072
67.5	1.747	3.747	0.0077
83	1.401	3.401	0.0074
103	0.998	2.998	0.0074
123.5	0.652	2.652	0.0077

Moyenne: 0.0075.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ba(OH)_2$ = 12.247.

3e Série.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.532	8.779	—
18	4.654	6.901	0.0082
33	3.531	5.778	0.0084
49	2.648	4.895	0.0080
67	1.926	4.173	0.0079
85	1.444	3.691	0.0077
103.5	0.963	3.210	0.0080
∞	0	2.247	—
			Moyenne : 0.0080.

J'ai déterminé, en titrant 100 c.M³. de la solution 24 heures après, la quantité d'hydroxyde de barium au-dessus de l'équivalent. En admettant, que la vitesse de la réaction est proportionnelle à l'excès de base au-dessus des quantités, qui se combinent à l'hydrate de chloral, on peut vérifier ce chiffre. Avec des quantités équivalentes d'hydrate de chloral et d'hydroxyde de barium, on trouve pour la valeur moyenne de la constante de la réaction 0.0018 et 0.00745, si l'excès de base au-dessus des quantités, qui se combinent est 2 équivalents milligrammes au litre (2 c.M³. d'une solution normale). L'excès de base est ici 2.247 c.M³. normal au litre. On trouve ainsi pour l'agrandissement de la constante $0.00565 \times 2.247/2 = 0.0063$ et pour la valeur de la constante même $0.0063 + 0.0018 = 0.0081$.

La concordance entre les résultats du calcul et ceux de la détermination est assez satisfaisante.

Ensuite j'ai étudié l'influence des sels neutres de barium. Je l'ai trouvée analogue à celle des sels de potassium, de sodium et de calcium, comme on le voit des résultats mentionnés ci-dessous. Quelques remarques, qui se rapporportent à tous les tableaux suivants et partiellement aux

précédents, trouvent ici leur place. Dans toutes les déterminations où furent ajoutés des sels neutres, se montraient dans la valeur de la constante des oscillations pas très grandes, mais très sensibles. La première détermination de chaque série donnait toujours une valeur supérieure aux autres, les suivantes allaient un peu en diminuant avec de très petites différences entre elles et les dernières montraient quelque augmentation. Ainsi était la marche générale, qui cependant est loin de se montrer avec la même évidence dans tous les tableaux, parce que le premier chiffre de chaque série ne se rapporte pas à une détermination se trouvant à la même distance du moment, où on a mélangé les solutions. Après ce moment il était nécessaire d'attendre le refroidissement jusqu' à zéro, qui s'instituait après un temps très différent. L'effet thermique, qui accompagnait la formation du sel de l'hydrate de chloral, était toujours très évident et se montrait par l'élévation de la température en mélangeant les solutions. La réaction n'était donc pas également avancée dans les différents cas. Ni le premier chiffre nommé ni en général les derniers ne sont mentionnés dans les tableaux, parce que les chiffres du milieu doivent être considérés comme étant les plus concordants avec la véritable vitesse de la réaction. En ces circonstances il est possible, que la véritable vitesse de la réaction diffère un peu du chiffre, qui exprime la valeur moyenne dans les tableaux; peut être est-elle un peu moins élevée. Les causes des oscillations nommées sont situées dans le sel de l'hydrate de chloral, dont j'ai démontré la formation. Le sel d'un acide faible doit être dissocié fortement par hydrolyse. Pour cela l'excès de base doit être plus élevée que ne le fait supposer le titrage après un temps indéfini. La concentration du sel se change vite, surtout dans le commencement et devient successivement insignifiante, et à la fin il y a peut être de nouveau une dissociation hydrolytique plus forte à cause de la grande dilution. Ces derniers chiffres n'ont cependant pas une grande valeur.

Tableau III.

On ajouta au litre $^1/_{20}$ molécule-gramme de nitrate de barium.
Concentration initiale de la solution de l'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ba(OH)_2$ = 12.

1e Série.

Temps.	Concentration de la solution de l'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.858	9.858	—
26.5	3.880	5.880	0.0115
41	2.727	4.727	0.0112
57.5	1.863	3.863	0.0109
74	1.286	3.286	0.0106
89	0.882	2.882	0.0107

Moyenne: 0.0109.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ba(OH)_2$ = 12.

2e Série.

Temps.	Concentration de la solution de l'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.880	8.880	—
13.5	4.847	6.847	0.0113
27	3.473	5.473	0.0110
40.5	2.385	4.385	0.0112
54.5	1.698	3.698	0.0111
70.5	1.240	3.240	0.0106
85.5	0.839	2.839	0.0107

Moyenne: 0.0110.

Une troisième détermination, dans laquelle la concentration de la solution de l'hydrate de barium au temps $t = \infty$ était 2.166, donnait pour la constante de la réaction le chiffre 0.0117.

Tableau IV.

On ajouta $^1/_{20}$ molécule-gramme de chlorure de barium au litre.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.

" " " de $Ba(OH)_2$ = 12.

1e Série.

Temps.	Concentration de la solution de l'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	5.352	7.352	—
13.5	3.720	5.740	0.0115
30	2.450	4.450	0.0113
44	1.805	3.805	0.0108
57.5	1.289	3.289	0 0108
71.5	0.902	2.902	0.0108

Moyenne: 0.0111.

Concentration initiale de la solution de l'hydrate de chloral = 10.

" " " de $Ba(OH)_2$ = 12.071.

2e Série.

Temps.	Concentration de la solution de l'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.938	9.009	—
31.5	2.914	4.985	0.0119
46.5	1.971	4.042	0.0118
59	1.456	3.536	0.0115
75.5	0.960	3.031	0.0114
∞	0	2.071	—

Moyenne: 0.0116.

Tableau V.

On ajouta $^1/_{20}$ molécule-gramme d'acétate de barium au litre.

Concentration initiale de la solution de l'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ba(OH)_2$ = 10.714.

1e Série.

Temps.	Concentration de la solution de l'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.653	8.367	—
30.5	6.069	6.783	0.0033
46	5.379	6.093	0.0033
62.5	4.660	5.374	0.0034
79	4.284	4.998	0.0032
98.5	3.927	4.641	0.0030
119.5	3.451	4.165	00.030
∞	0	0.714	—

Moyenne: 0.0032.

Concentration initiale de la solution de l'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ba(OH)_2$ = 11.803.

2e Série.

Temps.	Concentration de la solution de l'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.787	8.590	—
14.5	4.831	6.634	0.0102
32.5	3.215	5,018	0.0100
49	2.279	4.082	0.0097
66	1.429	3.232	0.0102
81	0.953	2.756	0.0105
∞	0	1.803	—

Moyenne: 0.0103.

Concentration initiale de la solution de l'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ba(OH)_2$ = 12.568.

3e Série.

Temps.	Concentration de la solution de l'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.821	9.389	—
18.5	3.852	6.420	0.0134
39	2.087	4.655	0.0132
55.5	1.220	3.788	0.0135
∞	0	2.568	—

Moyenne: 0.0134.

Dans les déterminations de la 1e et de la 3e série du tableau V l'eau de baryte fut ajouté à une quantité pesée d'acide acétique; pour celles de la 2e série j'ai pris un sel, l'acétate de barium, un produit de Merck, auquel j'ajoutais 120 c.M³. d'eau de baryte $^1/_{10}$ N. Après un temps = ∞ je ne retrouvai de l'eau de baryte nommé que 18 c.M³. au litre. La composition du sel n'était donc pas normale. Un sel d'autre provenance donna un chiffre plus élevé pour la constante de la réaction. Les résultats, mentionnés au tableau V, sont extrêmement intéressants pour notre but. Ils nous permettent de donner une réponse décisive à la question, posée dans la publication antérieure: les sels d'acides faibles donnent-ils oui ou non une accélération. Voici les résultats obtenus; avec un excès de base analogue on trouve dans les sels d'acides faibles — les acétates, les propionates et les valérianates — une accélération de même ordre que dans les chlorures et les nitrates. La retardation, observée auparavant avec un acétate de Merck, n'est qu'apparente; elle a sa cause dans la composition anormale du sel employé, le véritable excès de base libre était par là bien moins élévé, que ne l'indiquent les tableaux XVII et XVIII [voyez T. XXIV N°. 5 et 6 — p. 435 et 436.] Les résultats, mentionnés dans le tableau V feraient penser aussi à un tel retardement, si la détermination à un temps ∞ ne

montrait pas combien l'excès de base est en ce cas moins grand que dans les autres. La constante de la réaction est ici malgré la présence du sel neutre bien inférieure qu'avec un plus grand excès de baryte (20 c.M³. $^1/_{10}$ N. au litre, sans sel ajouté). Toutes les déterminations montrent clairement, que l'influence du sel neutre est très faible, quand l'excès de base est petit. Cela s'accorde avec l'opinion, que le sel neutre agit non pas immédiatement sur le sel de l'hydrate de chloral, mais sur la base libre et par là sur la réaction susdite (Voyez le tableau III T. XXIV N°. 5 et 6 p. 427, contenant les résultats des déterminations à équivalents égaux, où le sel neutre n'a aucune influence). L'analogie entre l'inversion du sucre par les acides et la réaction susdite, par rapport à l'influences des sels neutres, je la rejette maintenant tout à fait.

J'ai étudié en dernier lieu l'influence des sels des acides propionique et valérianique, des acides encore plus faibles que l'acide acétique. Les résultats sont tout à fait d'accord avec ceux obtenus avec les acétates. Ici de même il était clair, que le sel — un propionate de barium de Merck — avait une composition anormale; ce qui expliquait la retardation apparente, qu'il provoquait. L'excès de base libre était donc bien moins que la quantité ajoutée au dessus de l'équivalent.

Tableau VI.

On ajouta $^1/_{20}$ molécule-gramme de propionate de barium au litre.
Concentration initiale de la solution de l'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ba(OH)_2$ = 10.850.
1e Série.

Temps.	Concentration de la solution de l'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.145	7.995	—
47	4.168	5.018	0.0050
80	2.943	3.793	0.0048
97.5	2 552	3.402	0.0046
116	2.127	2.977	0.0046
∞	0	0.850	—

Moyenne : 0.0047.

Concentration initiale de la solution de l'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ba(OH)_2$ = 11.021.

2e Série.

Temps.	Concentration de la solution de l'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.633	7.654	—
32.5	3.912	4.933	0.0070
48	3.146	4.167	0.0068
65	2.483	3.504	0.0066
82	1.905	2.926	0.0066
100.25	1.360	2.381	0.0068
∞	0	1.021	—

Moyenne : 0.0067.

Une deuxième détermination avec le même excès de base donna le chiffre moyen 0.0064.

Concentration initiale de la solution de l'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ba(OH)_2$ = 12.456.

3e Série.

Temps.	Concentration de la solution de l'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.191	9.647	—
30	2.455	4.911	0.0155
50	1.175	3.631	0.0157
65.5	0.701	3.157	0.0153
∞	0	2.456	—

Moyenne : 0.0155.

Dans les déterminations, mentionnées au tableau VI série 2 et 3 l'acide propionique fut pesé et l'hydroxyde de barium ajouté. Au tableau VI série 1 on trouve les résultats, obtenus avec un sel, produit de Merck, où l'on a ajouté un excès de 20 c.M³. $^1/_{10}$ N. d'hydroxyde de barium au litre et ne retrouvait après un temps = ∞ que 8.5 c.M³.; de sorte qu'il n'y avait qu'un retardement apparent. Les propionates accélèrent dont tout comme les acétates.

Tableau VII.

On ajouta au litre $^1/_{20}$ molécule-gramme de valérianate de barium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ba(OH)_2$ = 10.425.

1e Série.

Temps.	Concentration de la solution de l'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	8.420	8.845	—
66.5	4.678	5.103	0.0038
98.5	3.682	4.107	0.0036
118	3.232	3.657	0.0035
∞	0	0.425	—

Moyenne : 0.0036.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ba(OH)_2$ = 10.824.

2e Série.

Temps.	Concentration de la solution de l'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ba(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.746	8.570	—
33.5	5.109	5.933	0.0051
48	4.285	5.109	0.0054
65	3.543	4.367	0.0052
81	2.966	3.790	0.0052
97	2.637	3.461	0.0048
115	2.142	2.966	0.0049
∞	0	0.824	—

Moyenne : 0.0051.

Les chiffres du tableau VII montrent qu'avec les valérianates il n'y a pas non plus un retardement mais une accélération.

On voit clairement de tout ce qui précède, que la vitesse de la réaction est partout dépendante de la quantité de base ajoutée au-dessus de l'équivalent, et qu'elle augmente avec cet excédant. Cependant il y a de grands obstacles,

qui s'opposent à la recherche d'une relation précise, parce que les déterminations dans lesquelles on n'ajouta pas de sel, peu de sel ou beaucoup de sel ne sont pas exactement comparables entr'elles.

Par ce qui précède n'est pas encore élucidé la cause de l'accélération par les sels neutres. D'ailleurs aussi dans la saponification des éthers composés et l'inversion du sucre le mécanisme de l'action des sels neutres est encore tout à fait inconnu. Quant à la réaction en question de l'hydrate de chloral avec les bases, on pourrait penser aux influences, que les divers électrolytes excercent les uns sur les autres par rapport à leur degré de dissociation et spécialement par rapport à la théorie D'ARRHENIUS sur les solutions isohydres [1]. Cette théorie permet de prédire quelque chose sur l'échange mutuel d'eau entre les solutions constituantes des mélanges et du changement du degré de dissociation électrolytique, basé sur la connaissance de la conductivité électrique des solutions mélangées et du mélange. Il est possible, qu'on trouve dans cette direction une cause d'accélération; car il faut penser ici non seulement à la dissociation électrolytique mais aussi à la dissociation hydrolytique. Je me propose de déterminer la conductivité électrique des solutions d'hydrate de chloral, des sels neutres et des bases séparément et mélangées des manières les plus diverses et comparer la conductivité des électrolytes à eux-mêmes et à la moyenne arithmétique du mélange. Cependant il y a ici des obstacles. Plusieurs de ces mélanges ne sont pas stables et se transforment plus ou moins vite en d'autres systèmes. On aura besoin d'expédients; on pourrait p. e. peut-être, en ajoutant des substances convenables, tellement retarder la vitesse de la réaction que les transformations dans un bref délai pourraient être négligées, comparées aux erreurs d'observation.

---

[1]) Voyez: ARRHENIUS: Leitvermögen von Gemischen. Pogg. Annal. Bd. XXX, 1887. BARMWATER: Ueber das Leitvermögen der Gemische von Electrolyten. Z. f. Physik. Chem. Bd. 28, 1899 en Bd. 56. 1906.

Les résultats de mes recherches, qu'on trouve dans mes trois publications, peuvent être résumés ainsi:

1°. La réaction de l'hydrate de chloral avec les bases est monomoléculaire dans les solutions diluées.

2°. Il se forme un sel entre l'hydrate de chloral et les bases.

3°. La transformation de ce sel en formiate avec formation de chloroforme est la réaction, dont on mesure la vitesse.

4°. Cette transformation se fait lentement dans les solutions diluées; peut être seulement sous l'influence de la base libre, ajoutée ou formée par dissociation hydrolytique. La vitesse de la réaction dépend de l'excès de base libre.

5°. Les sels neutres accélèrent la réaction. L'accélération des divers sels, ajoutés en quantités équivalentes, est du même ordre de grandeur.

Utrecht, Juin 1906.

L'extraction des feuilles de coca,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

Pour des raisons faciles à comprendre ceux qui s'occupent de l'extraction des feuilles de coca ne communiquent pas leur méthode; on ne trouve par conséquent que peu de chose sur ce sujet dans la littérature. GUARESCHI [1]) dit de la méthode de BIGNON employée au PÉROU: Zur Darstellung des Chlorhydrates der Rohbase werden die gepulverten Cocablätter unter mässigem Erwärmen und beständigem Schütteln mit einem Gemisch aus verdünnter Natriumcarbonatlösung und Petroleum (vom Siedep. 200—250°) behandelt, wobei die in Freiheit gesetzten Basen in diesen letzteren übergehen.

Die Masse wird hierauf abgepresst und die abgeklärten Flüssigkeitsschichten werden getrennt.

Aus der mit verdünnter Salzsäure neutralisirten Petroleum-Alkaloïdlösung scheidet sich dann das Cocaïnchlorhydrat in Form eines weissen Niederschlages aus, der abgepresst und getrocknet wird.

Die letzten, gelöst bleibenden Anteile Cocaïn gewinnt man durch Verdampfen der wässerigen Flüssigkeit."

Ce qui est dit du chlorhydrate n'est pas juste, car celui-ci se dissout facilement dans l'eau (1 à 0.75); dans la première partie de la communication l'auteur se sert de termes très généraux et on n'apprend pas

---

[1]) Einführung in das Studium der Alkaloïde (1896) p. 267.

ce qu'il convient de savoir, comme la durée de l'extraction, la température et les quantités de feuilles et de carbonate de sodium.

Dans la Revue générale de chimie pure et appliquée de 1904, p. 213, se trouve encore une communication de M. Nathan Lévy sur la préparation de la cocaïne brute au Pérou. Les feuilles fraîchement cueillies sont extraites, le séchage donnant des pertes qui s'élèvent jusqu'à 50%. L'extraction est exécutée sur les lieux même de la manière suivante: „Traitement préliminaire des feuilles de coca." On effectue cette première opération dans des cylindres en fer galvanisé d'environ 500 litres de capacité, terminés à leur partie inférieure par des troncs de cône fermés par des soupapes et robinets. A l'intérieur du cylindre on place une grille mobile qui, s'appuyant sur la plus grande base du tronc de cône, sert en même temps de filtre ou tamis.

Pour la mise en route, on commence par mettre la grille mobile à sa place, dans le fond de l'appareil, et l'on remplit le cylindre avec des feuilles de coca. Afin de pouvoir traiter dans une même opération le plus de matières premières possible, l'ouvrier chargé de ce soin, presse et comprime avec ses pieds les feuilles en traitement dans le cylindre.

Comme pendant le traitement les feuilles de coca augmentent beaucoup de volume en s'imbibant de liquide, pour qu'elles ne puissent déborder, on place par-dessus une seconde grille pesante, et on la charge au besoin avec des pierres ou des pièces métalliques, permettant ainsi la compression de la masse en traitement.

Le cylindre ainsi préparé, on y verse une solution de carbonate de soude marquant de 10 à 12° Baumé. Les feuilles, une fois bien imprégnées de liquide, sont maintenues dans cet état durant 48^{h}. Une fois ce laps de temps écoulé, on les sortait autrefois du cylindre et on les desséchait par une simple exposition au soleil. Cette dessiccation

avait pour but la séparation de l'excès d'eau qui pourrait gêner les opérations ultérieures. Aujourd'hui on a simplifié l'opération de la manière suivante: Lixiviation. Dans cette deuxième phase du travail on traite les feuilles, pour dissoudre l'alcaloïde mis en liberté dans l'opération précédente, dans un liquide approprié. On peut faire usage, à cet effet, indistinctement de pétrole ou de benzine; les deux sont également bons. Quelques industriels font usage de pétrole, d'autres de la benzine. Tout dépend des conditions locales. Cependant, le prix de la benzine étant plus élevé que celui du pétrole, et, en même temps, sa grande volatilité font que les frais d'extraction sont plus forts par suite des pertes par évaporation; nous supposerons dans cette étude qu'on fait usage de pétrole seulement.

Immédiatement après avoir soutiré la solution de carbonate de soude on ferme le robinet du bas et on verse dans le cylindre une quantité suffisante de pétrole pour en recouvrir les feuilles jusqu'à une hauteur suffisante.

On ferme le cylindre par un couvercle et on laisse le tout en cet état durant 5 à 6 jours.

La liqueur carbonatée qui imprègne encore les feuilles est déplacée par le pétrole et se réunit dans le fond par suite de sa plus grande densité. Pendant le temps que se fait cette espèce de macération on n'a autre chose à faire qu'à soutirer par le bas cette liqueur carbonatée jusqu'à complet épuisement''.

Ensuite M. Lévy décrit la manière de séparer les alcaloïdes du pétrole, qu'il n'est pas nécessaire de répéter. Le rendement est de 3 à 4 grammes d'alcaloïde par Kgr. de feuilles sèches. La plante dont on se sert au Pérou diffère de celle qu'on emploie à Java. Les feuilles de la première sont dures, celles du coca de Java sont souples.

Au commencement de cette recherche j'ai employé des feuilles sèches, parce qu'il est ainsi possible de comparer les résultats, car en mettant les feuilles dans des boîtes

bien fermées, il n'y a pas de pertes d'alcaloïde en quelques mois. En sachant les meilleures conditions, il ne sera pas difficile de les appliquer à des feuilles fraîchement cueillies.

Les feuilles sont séchées par la chaleur du soleil. En n'opérant pas de cette manière, on doit les sécher à une température aussi basse que possible, une élévation de la température produisant aussi une perte plus grande. Le séchage doit se faire aussi vite que possible pour éviter des pertes. Ces résultats se déduisent de la recherche suivante.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Echantillon A	2.72		2 38	2.28		2.18	1.49
„ „	2.77		2.38	2.28		2.09	1.55
Moyenne	2.75		2.38	2.28		2.13	1.52
Echantillon B	2.91	2.88	2.51		2.16	2.05	

Les chiffres donnent les pourcents d'alcaloïde dans la matière anhydre.

La colonne 1 a rapport à des échantillons fraîchement cueillis. J'ai constaté que le dosage des alcaloïdes dans des feuilles fraîchement cueillies donne de bons résultats, malgré la grande quantité d'eau qu'elles contiennent (environ 75 %). Cela se déduit des expériences suivantes. D'un échantillon de feuilles sèches on a pris la moitié pour y doser les alcaloïdes; l'autre moitié a été employée pour le même but après l'addition de 75 % d'eau. Il n'y avait pas de différence dans les résultats.

Col. 2. L'échantillon dosé après séchage sur de la chaux vive.
„ 3. „ „ „ „ par la chaleur du soleil pendant 2 matins.
„ 4. L'échantillon dosé après séchage à 40°.
„ 5. „ „ „ „ à 60°—75°.
„ 6. „ „ „ „ dans l'omore pendant 4 jours et ensuite par la chaleur du soleil pendant une heure et demie.
„ 7. L'echantillon, après avoir été introduit dans l'eau bouillante, a été séché ensuite par la chaleur du soleil.

L'ext action froide des feuilles sèches avec du carbonate de sodium comme alcali.

Les conditions suivantes peuvent influencer sur le rendement de l'extraction.

a. L'action d'un excès de carbonate de sodium, d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique sur les alcaloïdes.

b. La solubilité des alcaloïdes dans le pétrole.

c. Les quantités de carbonate de sodium et d'eau.

d. La durée pendant laquelle la masse est mêlée.

e. La quantité de pétrole et la durée de l'extraction.

f. Le degré de pulvérisation des feuilles.

g. La quantité d'acide chlorhydrique dont on se sert pour séparer les alcaloïdes du pétrole, et la quantité de carbonate de sodium ou d'ammoniaque nécessaire pour séparer les alcaloïdes de la solution chlorhydrique.

L'action d'un excès de carbonate de sodium, d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique sur les alcaloïdes.

Cette action a été déterminée en laissant séjourner pendant quelques heures avec les agents nommés une certaine quantité des alcaloïdes, obtenue par extraction et séchée dans un courant d'air chaud jusqu'à poids constant. Dans le cas du carbonate de sodium et de l'ammoniaque la solution est décantée, la masse lavée avec de l'eau et ensuite séchée jusqu'à poids constant. L'acide chlorhydrique dissout les alcaloïdes et ils sont séparés ensuite après la durée de l'action par l'ammoniaque. Cet alcali dissout, quoique en petite quantité, les alcaloïdes.

Ainsi on a trouvé que

200 c.c. d'une solution de carb. de sod. de 5 % dissolvent en 22 heures 0.2 gr. d'alcaloïdes.

200 c.c. d'ammoniaque de 1 % en 29 heures 0.2 gr. d'alcaloïdes;

200 c.c. d'acide chlorhydrique de 3.5 % en 30 heures 1.6 gr. d'alcaloïdes.

Les alcaloïdes n'avaient que peu de contact avec la solution de carbonate de sodium et d'ammoniaque, parce qu'ils se trouvaient comme couche dans le fond du ballon.

Ainsi ces résultats ne donnent pas une idée nette de l'action d'un excès de ces agents sur les alcaloïdes mis en liberté des feuilles, parce qu'ils sont alors finement suspendus et le contact et par consequence aussi la transformation par l'alcali seront plus grands.

On doit donc avoir soin de laisser séjourner les alcaloïdes le moins de temps possible dans une solution acide, tandis que pour les alcaloïdes précipités le danger d'une décomposition est moins grand.

La solubilité des alcaloïdes dans le pétrole.

Pour déterminer la solubilité des alcaloïdes on a versé sur une quantité des alcaloïdes 100 c.c. de pétrole. Après quelques jours, en agitant de temps en temps, le pétrole est décanté et les alcaloïdes sont pesés. Ensuite le pétrole est additionné de nouveau et après quelques jours on pèse de nouveau les alcaloïdes qui restent. Cette manipulation est répétée jusqu'à ce que le poids des alcaloïdes reste environ constant.

100 c.c. de pétrole Devoes (Amérique) dissolvent 9.5 gr. d'alcaloïdes.
100 c.c. „ „ Langkat (Sumatra) „ 12 „ „

Les deux espèces de pétrole ont encore été fractionnées et on a déterminé la solubilité des alcaloïdes dans les fractions différentes.

Pétrole Devoes	135°—200°	200°—250°	250°—300°
Obtenus de 400 c.c.	130 c.c.	75 c.c.	105 c.c.
100 c.c. dissolvent	11.5 gr.	11.5 gr.	7.5 gr.
Pétrole Langkat			
Obtenus de 400 c.c.	140 c.c.	135 c.c.	100 c.c.
100 c.c. dissolvent	14.8 gr.	11.9 gr.	9.3 gr.

Le pétrole à point d'ébullition le plus bas dissout le mieux les alcaloïdes.

Les quantités de carbonate de sodium et d'eau.

Le carbonate de sodium sert pour mettre en liberté les alcaloïdes et pour neutraliser les acides végétaux. Puisqu'il neutralise non seulement les acides liés aux alcaloïdes, mais aussi ceux combinés à d'autres corps basiques, on n'est pas en état de calculer approximativement la quantité de carbonate de sodium nécessaire, de la quantité des alcaloïdes qui se trouve dans les feuilles.

L'extraction des feuilles a eu lieu de la manière suivante. 1 Kgr. de feuilles séchées et pulvérisées est mêlé pendant un quart d'heure avec une solution de carbonate de sodium, obtenue par dissolution d'une quantité pesée de ce sel dans 1.5 L. d'eau. Ensuite le mélange est introduit dans un extracteur, se composant d'un vase de fer-blanc muni d'un robinet. Une pièce de mousseline, placée dans la partie inférieure du vase, sert pour filtrer le pétrole chargé d'alcaloïde. On ajoute alors 4 L. de pétrole et on ouvre après une heure partiellement le robinet, de sorte que le pétrole s'écoule goutte à goutte. Le pétrole écoulé est agité le jour suivant avec 100 c c. d'acide chlorhydrique de 2.5 % et ensuite avec 100 c.c. d'eau. Aux solutions réunies on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le trouble formé n'augmente plus. Après quelques heures la solution est décantée et le résidu est pesé après séchage. Le pétrole est versé de nouveau dans l'extracteur et cette manipulation est répétée quelques fois.

Quantité des alcaloïdes dans l'échantillon:	1.68 %,	quantité d'eau 7.3 %.		
„ de carb. de sodium anhydre ajouté	40 gr.	50 gr.	55 gr.	70 gr.
„ de pétrole écoulé	2.26 L.	2.33 L.	2.4 L.	2.46 L.
„ d'alcaloïdes, 1ère extraction	8.79 gr.	11 gr.	11 gr.	10.7 gr.
„ „ 2ième „	0.30 „	0.15 „	0.15 „	0.26 „
„ „ en deux extr.	9.09 gr.	11.15 gr.	11.10 gr.	10.96 gr.

Il résulte de ces déterminations que 40 gr. de carbonate de sodium ne suffisent pas pour mettre en liberté les alcaloïdes dans 1 kilogramme de feuilles sèches, et qu'un excès de ce sel ne diminue que peu le rendement.

Un autre échantillon, contenant 1.78 % d'alcaloïdes et 9.2 % d'eau, donna les résultats suivants.

Quantité de carbonate de sodium anhydre	45 gr.		50 gr.
„ de pétrole écoulé	2.44 L.	2.45 L.	2.46 L.
„ d'alcaloïdes, 1ère extraction	11.2 gr.	11.5 gr.	12.5 gr.
„ „ 2ième „	0.4 „	0.4 „	0.1 „
„ „ en deux extractions	11.6 gr.	11.9 gr.	12.6 gr.

Donc 45 gr. de carbonate de sodium sont insuffisants, 50 gr. suffisent.

Ensuite on a étudié l'influence de l'eau.

Sur 1 Kgr. de feuilles on a employé 50 gr. de carbonate de sodium anhydre.

Quantité des alcaloïdes dans les feuilles 1.78 %; quantité d'eau 7.2 %.

Quantité de l'eau	0.25 L.	0.5 L.		1 L.	2.25 L.
„ de pétrole écoulé	2.06 „	2.41 L.	2.41 L.	2.58 „	2.69 „
„ d'alcaloïdes 1ère extr.	8.3 gr.	12.4 gr.	1 .5 gr.	12.4 gr.	11.74 gr.
„ „ 2ième „	3.2 „	0.9 „	0.6 „	0.3 „	—
„ „ 3ième „	0.8 „	0.2 „	0.2 „	—	—
„ „ 4ième „	0.2 „	—	—	—	—
Quantité totale d'alcaloïdes	12.5 gr.	13.5 gr.	13.3 gr.	12.7 gr.	11.74 gr

Ainsi une trop petite de même qu'une trop grande quantité d'eau cause des pertes; 0.5 L. d'eau donne le meilleur résultat.

Le temps pendant lequel le mélange des feuilles et de la solution de carbonate de sodium doit être mêlé.

Pour les déterminations communiquées ci-dessus, je mélangeai pendant un quart d'heure; j'en ai fait aussi d'autres avec les mêmes échantillons en mélangeant pendant une heure.

Quantité des alcaloïdes 1.68 %, quantité d'eau 7.3 %.

Après avoir mélangé pendant un quart d'heure.

Quantité de carb. de sod. anhydre en gr.	40	50	55	60	70
„ d'alcaloïdes extraite en gr.	9.09	11.15	11.10	—	10.96

Après avoir mélangé pendant une heure.

Quantité d'alcaloïdes extraite en gr.	10.30	11.24	—	11.24	10.43

Quantité des alcaloïdes 1.78 %, quantité d'eau 9.2 %
Après avoir mélangé pendant un quart d'heure.

Quantité de carb. de sod. anhydre en gr.	45	50	55
„ d'alcaloïdes extraite en gr.	11.75	12.6	—
Après avoir mélangé pendant une heure.			
Quantité d'alcaloïdes extraite en gr.	12.9	12.9	12.4

On voit de ces déterminations que, quand on emploie une petite quantité de carbonate de sodium (40 ou 45 gr), une mixtion prolongée est favorable, tandis que le rendement est diminué dans ces circonstances quand on emploie un excès de ce sel. Ce résultat était à prévoir, la longue durée de la mixtion donnant un meilleur contact entre le sel de soude et les sels des alcaloïdes.

Les dosages communiqués dans le dernier tableau du chapitre dernier ont été exécutés après avoir mélangé pendant une heure.

La quantité de pétrole et la durée de l'extraction.

La quantité de pétrole doit être suffisamment grande, p. e. 4 L. sur 1 Kgr. de feuilles, les alcaloïdes restant autrement trop longtemps en contact avec le carbonate de sodium. Pour cette même raison la durée de l'extraction doit être aussi courte que possible. En travaillant sur une plus grande échelle on fait mieux d'employer pour l'extraction un procédé continu.

Le degré de pulvérisation des feuilles.

Il est clair que l'action du carbonate de sodium sur les sels des alcaloïdes devriendra plus facile à mesure que les feuilles ont été plus finement pulvérisées. J'ai fait des expériences avec des feuilles pulvérisées, et avec ce même échantillon réduit à l'état de poudre.

Quantité des alcaloïdes 1.59 %. Sur 1 Kgr. de feuilles on a employé 500 c.c. d'eau et 4 L. de pétrole.
Feuilles pulvérisées.

Quantité de carb. de sod. anhydre en gr.	40	43	45	47	50
„ d'alcaloïdes obtenue en 3 extr., en gr.	8.9	9.4	10.1	10.4	9.8
Feuilles réduites à l'état de poudre.					
Quantité d'alcaloïdes obtenue en 3 extr., en gr.			10.2	10.6	9.85

La différence n'est pas grande. Le degré de pulvérulence des échantillons a été déterminé à l'aide de trois tamis. On a employé 400 gr. de chaque échantillon.

	Feuilles pulvérisées.	Feuilles réduites à l'état de poudre.
Particules plus grandes que 2 m.M.	4 gr.	0 gr.
» » » » 1—2 »	52 »	6 »
» » » » ½—1 »	320 »	351 »
» » petites » ½ »	24 »	43 »

La quantité d'acide chlorhydrique dont on se sert pour séparer les alcaloïdes du pétrole, et la quantité de carbonate de sodium ou d'ammoniaque nécessaire pour séparer les alcaloïdes de la solution chlorhydrique.

Pour diminuer les frais il ne faut pas employer plus d'acide chlorhydrique que nécessaire. On en peut facilement déterminer la quantité nécessaire en agitant une quantité de pétrole écoulé avec de l'acide chlorhydrique. Quand la solution reste acide, on ajoute de nouveau du pétrole, jusqu'à ce qu'elle n'est plus que faiblement acide. On obtient ensuite par le calcul la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour extraire les alcaloïdes de la quantité totale de pétrole. Quant à la séparation des alcaloïdes avec le carbonate de sodium, il faut employer une molécule de ce sel sur une molécule d'acide chlorhydrique; il se forme du bicarbonate de sodium, qui n'est plus decomposé à la température ordinaire par les chlorhydrates des alcaloïdes.

Quand on emploie de l'ammoniaque en excès la benzoylpseudotropine se dissout.

Discussion des résultats obtenus par l'extraction froide avec du carbonate de sodium comme alcali.

En mettant en oeuvre des feuilles, contenant 1.78 % d'alcaloïdes, et en opérant dans les conditions les plus favorables, j'ai obtenu un rendement de 1.34 %, et de

même avec des feuilles de 1.59 % un rendement de 1.06 % d'alcaloïdes. Ces rendements correspondent à 76 et 66 % de la quantité d'alcaloïdes présente dans les feuilles; le rendement de l'extraction dépend donc de la quantité des alcaloïdes.

Le dosage étant exécuté d'une autre manière que l'extraction, il est clair qu'ils ne peuvent pas donner un résultat égal.

Voici les différences entre ces méthodes.

	Dosage.	Extraction.
Liquide d'extraction	éther	pétrole
Alcali	ammoniaque	carb. de sodium
Séparation des alcaloïdes par	extraction	précipitation
Les feuilles, le carb. et le pétrole sont	agités ensemble	mélangés ensemble

Pour constater si la substitution du pétrole à l'éther est la cause, que le rendement de l'extraction laisse à désirer, j'ai fait d'un échantillon deux dosages, l'un avec de l'éther et l'autre avec du pétrole comme liquide d'extraction. Dans ces deux cas on a employé 1.25 gr. de carbonate de sodium et 25 c.c. d'eau sur 25 gr. de feuilles. Lors du dosage avec le pétrole, les alcaloïdes séparés par l'acide chlorhydrique ont été manipulés comme on le fait dans le dosage avec l'éther. La seule différence entre ces dosages consiste par conséquence dans les liquides d'extraction. Après agitation pendant une demi-heure les mélanges ont séjourné encore pendant un jour.

Quantité des alcaloïdes 1.78 %, quantité d'eau 9.7 %. On a trouvé avec de l'éther 1.80 %, avec du pétrole 1.21 %, correspondant à 100 et 68 % de la quantité des alcaloïdes. La quantité obtenue dans ce dosage avec du pétrole correspond bien à celle qu'on a extraite dans des circonstances égales. On a obtenu d'un Kgr. de feuilles avec 50 gr. de carbonate de sodium, dissous dans 1 L. d'eau, 12.7 gr. d'alcaloïdes, correspondant à 72 % de la quantité d'alcaloïdes présente.

Ensuite on a exécuté encore un dosage avec 1.25 gr. de carbonate de sodium, 10 c.c. d'eau et du pétrole comme

liquide d'extraction. On a trouvé 1.29 % d'alcaloïdes, correspondant à 73 % de la quantité totale, tandis qu'en employant plus d'eau, c. à. d. sur 1 Kgr. de feuilles 50 gr. d'alcali dissous dans 500 c.c. d'eau, l'extraction donna 13.4 gr. d'alcaloïdes ou 75 %.

Il résulte de ces dosages, que la différence entre les liquides d'extraction est la cause de la diminution du rendement dans l'extraction.

L'éther se dissout dans l'eau, et il est bien vraisemblable que cette propriété est favorable. Ce liquide est mieux en état de dissoudre l'alcaloïde que le pétrole; peut-être aussi qu'il fournit l'occasion au carbonate de soude de se déplacer pendant l'extraction. Le pétrole n'a pas cette propriété et l'action du carbonate se manifeste seulement là, où il se trouve du commencement de l'extraction, tandis que l'eau sépare l'huile d'un partie des alcaloïdes. C'est aussi pour cette raison que l'on extrait plus d'alcaloïdes quand on emploie moins d'eau.

Expériences pour améliorer le rendement de l'extraction avec du pétrole.

J'ai étudié la question, si l'emploi de l'ammoniaque donne des avantages. L'ammoniaque étant un gaz, elle peut se déplacer facilement dans la masse. Du reste elle se dissout, quoiqu'en petite quantité, dans le pétrole. Des dosages analogues à ceux mentionnés ci-dessus ont été exécutés. Le tableau suivant donne les résultats.

Quantité des alcaloïdes 1.78 %, quantité de l'eau 9.7 %.

Quantité de l'ammoniaque en c.c.	10	10	10	10	10
Teneur „ „ „ %	2	5	7	10	20
Quantité des alcaloïdes „ %	0.9	1.45	1.50	1.61, 1.61	1.65

Quantité de l'ammoniaque en c.c.	2	4
Teneur „ „ „ %	20	20
Quantité des alcaloïdes „ %	1.02	1.08

Il résulte de ces dosages que l'emploi de l'ammoniaque donne des avantages. On peut obtenir avec 10 c.c. d'ammoniaque de 10 %, 93 % de la quantité des alcaloïdes. La quantité des alcaloïdes extraite dépend dans ce cas aussi de la quantité de ces bases dans les feuilles. Un échantillon de 1.59 % d'alcaloïdes a donné selon cette méthode 1.38 %, c. à. d. 82 % de la quantité des alcaloïdes.

Il était nécessaire de faire des expériences en grand pour constater si les résultats restent les mêmes. Un Kgr. de feuilles (d'une teneur en alcaloïdes de 1.59 %) fut agité dans une bouteille pendant une heure avec 400 c.c. d'ammoniaque de 10 % et 8 L. de pétrole, et après un séjournement de 24 heures les alcaloïdes furent séparés. On a obtenu 7.8, 8.9 et 7.85 gr. d'alcaloïdes. De ce rendement inférieur la la durée de l'extraction est peut-être la cause, car il semble que, en travaillant de la sorte, il dure plus longtemps avant que tout l'alcaloïde se soit dissout. Par la première extraction on obtint de 5 L. et 410 c.c. de pétrole écoulé 4.7 gr. d'alcaloides, d'ou il résulte que dans 8 L. de pétrole 7 gr. d'alcaloïdes étaient dissous. Il était donc nécessaire de répéter les manipulations, ce qui peut donner lieu de nouveau à des transformations. Du reste il est très difficile d'isoler les alcaloïdes sans perte d'après cette méthode; la solution des alcaloïdes qui reste dans les feuilles est diluée après chaque extraction, et il peut durer longtemps avant que la partie non extraite soit une quantité négligeable.

Dans la séparation des alcaloïdes une autre difficulté se présente. Quand on agite la solution de pétrole avec de l'acide chlorhydrique, il se forme une émulsion, engendrée par la formation d'un précipité. Par filtration il est difficile d'isoler quantitativement la solution chlorhydrique, et il est nécessaire de la diluer avant la filtration. L'alcaloïde se sépare très mal de cette solution par l'addition d'ammoniaque et il ne s'attache pas aux parois, comme c'est le cas en employant du carbonate de sodium comme alcali pour l'extraction des feuilles. En décantant on a toujours des pertes.

Pour écarter ces difficultés j'ai employé l'extracteur; la solution chlorhydrique fut extraite par l'éther et ensuite, après l'addition d'ammoniaque, les alcaloïdes furent séparés avec de l'éther.

Quantité des alcaloïdes 1.59 %.							
Quantité d'ammoniaque de 10 % en c.c.	350	375	400		500	47 gr. de	
» des alcaloïdes 1ère extr. en gr.	8.45	10.75	9.75	10.60	7.60	9.3	des
» » » 2ième » » »	2.—	1.05	1.50	1.80	1.—	1.—	
» » » 3ième » » »	0.70	0 30	0.80	0.45	0.65	0.3	
» » » 4ième » » »	0.30	—	0.20	0 20	0.25	—	
Quantité totale des alcaloïdes en gr.	11.45	12.10	12.25	13.05	9.50	10.6.	

Pour comparer les résultats, l'extraction avec du carbonate de sodium qui a donné le meilleur résultat est mentionné aussi dans ce tableau.

La méthode que je viens de décrire a donné environ un rendement égal à celui de l'extraction, car on a obtenu 1.38 %, et le meilleur résultat obtenu par l'extraction est 1.30 %.

Les résultats obtenus doivent encore subir une petite correction. De l'acide chlorhydrique qui a été agité avec du pétrole et puis extrait avec de l'éther, se trouble en ajoutant de l'ammoniaque. Ce trouble se dissout dans l'éther. Dans le dosage il est pesé comme alcaloïde; 100 c.c. de pétrole donnent environ 0.009 gr. de ce corps. En tenant compte de ce résultat, on calcule que suivant la méthode décrite on obtient un rendement de 1.31 %.

En grand l'extraction par l'éther ne sera pas nécessaire, car on pourra filtrer à la pompe.

Cette méthode a encore l'avantage que tous les échantillons peuvent être manipulés de la même manière, et que l'ammoniaque est facile à regagner.

L'extraction chaude des feuilles sèches avec du carbonate de sodium comme alcali.

Pour apprendre les meilleures conditions de l'extraction à chaud, j'ai exécuté une série de dosages analogues

à ceux mentionnés plus haut, avec cette différence seulement, que du carbonate de sodium fut employé au lieu d'ammoniaque, et que la masse fut chauffée au bain-marie; en employant un réfrigérant ascendant des pertes de pétrole furent évitées. De temps en temps la masse fut agitée.

Quantité des alcaloïdes 1.78 %, quantité d'eau 9.7 %.

Quantité d'eau en c.c.	10	10	10
„ de carb. de sod. anhydre en gr.	1.10	1.25	1.50
Durée de l'échauffement en heures	2	2	2
Quantité des alcaloïdes en %	1.46	1.65	1.65

Quantité d'eau en c.c.	10	10	10	10
„ de carb. de sod. anhydre en gr.	1.25	1.25	1.25	1.25
Durée de l'échauffement en heures	1	1.5	2	2.5
Quantité des alcaloïdes en %	1.46	1.50	1.65	1.46

Quantité d'eau en c.c.	56	56	56	56
„ de carb. de sod. anhydre en gr.	1.25	1.25	1.25	1.25
Durée de l'échauffement en heures	0.5	1	2	3
Quantité des alcaloïdes en %	1.47	1.47	1.32	1.11

J'ai ensuite apporté dans la méthode la modification suivante. Le pétrole fut chauffé à 100°, et un mélange des feuilles en poudre et d'une solution de carbonate de sodium y fut versé. Ensuite le mélange fut agité, chauffé de nouveau après une demi-heure au bain-marie pendant 5 min. et agité de nouveau.

Quantité d'eau en c.c.	10	10	10
„ de carb. de sod. anhydre en gr.	1.25	1.25	1.25
Durée de l'agitation en heures	0.5	1	2
Quantité d'alcaloïdes en %	1.45	1.64	1.68

Ensuite j'ai fait un dosage en chauffant la masse à 60—70°. Après deux heures d'échauffement j'ai trouvé 1.63 % d'alcaloïdes. Cette méthode donne donc dans les conditions les plus favorables 93 % de la quantité trouvée par le dosage. Mais le rendement dépend de la quantité des alcaloïdes, car un échantillon de 1.59 % donna après un échauffement de deux heures avec 1.25 gr. de carbonate de sodium et 10 c.c. d'eau sur 25 gr. de feuilles

1.32 % d'alcaloïdes. Il faut remarquer que la correction, indiquée en haut pour la présence d'une base dans le pétrole, doit être appliquée aussi ici.

En travaillant sur une plus grande échelle suivant cette méthode on doit employer un extracteur. On pourrait procéder de la sorte, qu'on versait le pétrole chaud sur la masse. La méthode donnera cependant facilement des pertes; pour cette raison je ne l'ai pas étudiée de plus près.

Discussion des résultats obtenus.

Les méthodes d'extraction ne donnent pas la quantité totale des alcaloïdes. Le résultat de l'extraction semble être plus désavantageux qu'il ne l'est, parce que le dosage, comme tous les dosages de corps organiques, n'est pas tout-à-fait exact. Il est par conséquence nécessaire de savoir les fautes commises et leur influence sur le résultat obtenu.

Dans le dosage [1]) des alcaloïdes du coca deux circonstances peuvent donner lieu à des erreurs:

a. la solubilité de l'éther dans l'eau,

b. la volatilité de ce liquide.

a. Dans le dosage des alcaloïdes du coca on ajoute à 25 gr. de feuilles 10 c.c. d'ammoniaque et pour la séparation de l'éther encore 60 c.c. d'eau, en totalité 70 c.c. d'eau. La solubilité de l'éther dans l'eau dépend de sa pureté; l'alcool la fait augmenter; 100 c.c. d'eau de 7° dissolvent 5.5. c.c. de l'éther dont je me suis servi. Dans les 70 c.c. d'eau employés 4 c.c. d'éther se sont donc dissous. De l'eau saturée d'éther dissout encore les alcaloïdes, quoique la solubilité est moindre que dans l'éther pur. Puisqu'on emploie une grande quantité d'éther, l'alcaloïde se divise entre les deux couches de telle manière, que l'eau saturée d'éther en retient peu. L'alcaloïde ne se trouve donc pas dissout

---

[1]) Voir ce Recueil **24**, 307.

dans 200 c.c., mais dans 196 c.c. d'éther. La quantité des alcaloïdes doit être corrigée en la multipliant avec $\frac{196}{200}$. Cependant quand on emploie 300 c.c. d'éther au lieu de 200 c.c., il n'est pas nécessaire d'additionner de l'eau pour séparer 150 c.c. de la solution éthérique. De cette manière on peut éviter la faute signalée. Du reste elle n'a que peu d'influence sur le résultat, car pour un échantillon contenant 1.78 % d'alcaloïdes la correction est de 0.04 %.

b. La volatilité de l'éther a une influence plus notable. Quoique j'eus soin de refroidir l'éther avant toutes les manipulations, la volatilité de ce corps restait encore grande. C'est ce que montre le dosage suivant, fait en pesant tous les appareils avant et après les manipulations. En versant 200 c.c. d'éther d'un ballon jaugé de 200 c.c., la perte en poids du liquide recueilli dans le récipient s'élevait à 0.75 gr., correspondant à 1 c.c. d'éther. Il sera donc nécessaire de jauger le ballon qu'on emploie pour verser 200 c.c. d'éther ou de peser l'éther dans le ballon. La correction est minime; pour un échantillon contenant 1.78 % d'alcaloïdes elle est de 0.01 %.

En filtrant la solution éthérique des alcaloïdes, des pertes se manifestaient qui ont plus d'influence sur le résultat. En filtrant l'éther refroidi préalablement à 5° aussi rapidement que possible, 1 % en poids se volatilisait. Un gramme d'éther a un volume de 1.4 c.c.; donc en filtrant 101.4 c.c. de la solution je les ai portés en ligne de compte comme 100 c.c. Il s'ensuit que la quantité des alcaloïdes doit être multipliée par $\frac{100}{101.4}$. En employant de l'éther pour l'extraction cette faute ne peut pas être éliminée.

La quantité trouvée des alcaloïdes doit être multipliée par $\frac{196}{200} \times \frac{100}{101.4} = 0.96$, quand on veut tenir compte de ces corrections. Il est clair que la correction deviendra plus grande à mesure que la filtration se ralentit.

Ensuite j'ai tâché à trouver un liquide qui n'a pas ces inconvénients de l'éther, et qui dissout aussi bien les alcaloïdes. J'ai dosé avec différents liquides les alcaloïdes dans un échantillon qui, analysé suivant la méthode à l'éther, en contenait 1.78 %, après correction 1.71 %. Les dosages ont été exécutés comme ceux faits avec le pétrole comme liquide d'extraction. Sur 25 gr. de feuilles on a employé 10 c.c. d'ammoniaque.

Le mélange fut agité une demi-heure et après 24 heures le liquide fut filtré.

Liquide:	pétrole	benzine	tétrachlorure de carbone	chloroforme
Pourcents d'alcaloïde:	1.61	1.60	1.67, 1.64	1.50, 1.53

On obtient le meilleur résultat avec le tétrachlorure de carbone. Ce résultat est cependant inférieur à celui que donne l'éther; il est donc peut-être préférable d'employer la méthode à l'éther et d'appliquer les corrections que nous venons de calculer.

En évaluant maintenant la quantité des alcaloïdes obtenue en employant l'ammoniaque comme alcali, nous trouvons le résultat suivant. De feuilles d'une teneur de 1.59 % en alcaloïdes, teneur qui devient 1.53 % après correction, on a obtenu un rendement de 85 %, un kilogramme de ces feuilles donnant 13.05 gr. d'alcaloïdes tout au plus. Ce rendement montera avec la teneur des feuilles en alcaloïdes.

L'extraction froide des feuilles fraîchement cueillies.

Il doit y avoir de la différence entre l'extraction des feuilles fraîches et des feuilles sèches, le séchage et la teneur en eau des feuilles, ainsi que le degré de finesse, auquel elles ont été réduites, devant avoir de l'influence sur le résultat. Le séchage des feuilles donne des pertes, mais la quantité d'eau dans les feuilles fraîches, environ 75 %, n'est pas avantageuse pour l'extraction. J'ai fait les expé-

riences suivantes. 3 Kgr. de feuilles fraîches furent broyés et extraits tout de suite après l'addition de 300 c.c. d'ammoniaque de 10 %; une quantité égale de feuilles fut séchée par la chaleur du soleil, pulvérisée, et extraite après l'addition de 300 c.c. d'ammoniaque, tandis qu'une troisième quantité de 3 Kgr. de feuilles, également séchée par la chaleur du soleil, et pulvérisée, fut extraite, après l'addition d'une telle quantité d'eau que le poids primitif fut regagné, et de 300 c.c. d'ammoniaque.

L'extraction des feuilles fraîches donna 6.65 gr., celle des feuilles sèches 10.65 gr. et celle des feuilles sèches après l'addition d'eau 6.45 gr. d'alcaloïdes.

Il résulte de ces expériences, que l'extraction des feuilles fraîchement cueillies est désavantageuse; la quantité d'eau qu'elles possèdent en est la cause.

J'ai fait aussi quelques expériences selon la méthode que M. Nathan Levy a communiquée. Avec des feuilles non broyées j'ai obtenu de 3 Kgr. 1.2 gr. d'alcaloïdes et, 3 Kgr. de feuilles fraîches donnant environ 750 gr. de feuilles sèches, le rendement est de 1.6 gr. pour 1 Kgr. de feuilles sèches. Quand les feuilles ont été broyées, le rendement est encore inférieur. Ce mauvais résultat est dû à l'emploi d'un excès de carbonate de sodium, qui peut transformer facilement les alcaloïdes. Du reste il est encore possible, les plantes dont on se sert au Pérou et à Java n'étant pas les mêmes, que la méthode de M. Levy donne de bons résultats pour la plante péruvienne.

Buitenzorg (Java), Mai 1906.

Recherches sur les corps aromatiques fluorés,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

(*Quatrième communication*).

En reprenant les recherches de M. BEEKMAN (ce Rec. 23, 225) et de mon frère, M. M. HOLLEMAN (ce Rec. **24**, 26) sur les corps aromatiques fluorés, j'ai engagé mon préparateur, M. C. H. SLUITER de s'en occuper.

Il a préparé deux fluoracétanilides et les trois fluorotoluènes, ainsi que quelques uns de leurs dérivés.

Préparation de la para- et de l'orthofluoracétanilide.

J'ai mis à la disposition de M. SLUITER une quantité considérable (à peu près 200 gr.) d'une huile qui avait été obtenue par mon frère dans la préparation du paranitrofluorobenzène. Le produit brut de la nitration du fluorobenzène fut refroidi par lui; le composé para nommé se sépara, et il resta cette huile qui consistait donc pour la plus grande partie de paranitrofluorobenzène, mais qui contenait aussi toute la quantité de son isomère ortho qui a pris naissance dans la nitration du fluoro benzène. Cette huile fut réduite par le fer en poudre et de petites quantités d'acide sulfurique. Par distillation dans un courant de vapeur, le mélange des deux fluoranilines fut gagné. Ce mélange fut acétylé; notre espoir de pouvoir séparer facilement les fluoranilines ortho et para par moyen de leurs dérivés acétylés ne s'est pas réalisé. Par cristallisation fractionnée dans du benzène et de l'éther de pétrole on gagne bientôt la para-fluoracétanilide dans

l'état pur. Elle se présente alors sous forme de petites aiguilles un peu feutrées, ayant un point de fusion de 150°. Mais la purification de l'orthofluoracétanilide exige des cristallisations très souvent répétées, causant de grandes pertes de matière. A la fin, M. SLUITER a obtenu une fraction d'un point de fusion de 80°, ne changeant plus ce point par des cristallisations ultérieures. Cette substance est plus soluble dans les deux liquides nommés que son isomère, ce qui cause la difficulté de sa purification; elle doit être envisagée comme l'orthofluoracétanilide. En voici le dosage d'azote:

0.1000 gr. donnèrent 7.8 c.M³. d'azote à 760 m.M. press. bar et 18° temp.
Trouvé: N 9.0.
Calculé: N 9.15.

Préparation des fluorotoluènes.

M. SLUITER a suivi les indications de M. BEEKMAN (Ce Rec. **23**, 232) pour la préparation du fluorobenzène dans celle de ces composés. Il est vrai que M. BEEKMAN a déjà eu entre ses mains ces fluorotoluènes (l. c. p. 238), mais il ne les a pas décrit de plus près. En répétant ces expériences, M. SLUITER n'a pas pu obtenir les rendements que mentionne M. BEEKMAN, ce qui doit être probablement attribué à ce que le refrigérant ne fonctionnait pas si énergiquement que dans nos expériences groninguoises. Car, comme le fluorobenzène, ces fluorotoluènes sont des corps très volatils. Cependant, nous avons pu obtenir ici des rendements de 30 à 40 gr. de fluorotoluènes en partant de 100 gr. de toluidines.

Pour les points d'ébullition et les poids spécifiques on trouva les valeurs suivantes.

Fluorotoluène.	Pt. d'éb.	P. sp.
Ortho.	114°	1.0041 à 13°.2
Méta.	115°	0.9972 „ 13°.4
Para.	116°	1.0005 „ 15°.0

En plongeant le p-fluorotoluène dans un mélange de neige carbonique et d'alcool, il se prit en masse, mais le point de congélation ne put pas être déterminé exactement. Les isomères ortho et méta restèrent liquides dans ce bain réfrigérant. Par oxydation avec du permanganate on gagne facilement les trois acides fluorobenzoïques, dont la pureté fut prouvée par titration:

140 mgr. (soit un millimol) des trois acides exigèrent pour leur neutralisation 10.0 c.M³. d'une lessive $\frac{1}{10}$ normale. Les pts. de fus. des acides sont: ortho 120°, méta 124°, para 182°.

L'acide ortho est absolument exempt d'acide salicylique, montrant que l'oxydation du fluorotoluène ortho n'élimine pas le fluor. (Voy. aussi Ce Rec., 24, 32).

M. Sluiter s'est occupé ensuite de la préparation d'une saccharine fluorée. Ce corps a déjà été décrit par De Roode (Am. Chem. J. 13, 227), qui l'a préparé cependant d'une autre manière. Les propriétés de ce composé, décrites par ce savant, purent être confirmées complètement. Voici la voie suivie par nous: 26 gr. de parafluorotoluène furent mélangés en refroidissant avec 120 gr. d'acide chlorosulfonique (SO_3HCl). Après environ un quart d'heure le mélange fut versé sur de la glace. Le chlorure de l'acide p. fluorotoluène o. sulfonique ($C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{S}O_2Cl . \overset{4}{F}l$) formé fut repris dans l'éther, qui fut ensuite distillé. Par fractionnement dans le vide, on obtint 22 gr. du sulfochlorure, distillant entre 145—150° à 20 m.M. de pression. Encore 7 gr. d'une fraction avec un point d'ébullition plus élevé furent obtenus. En triturant le sulfochlorure avec du carbonate d'ammonium la sulfamide correspondante fut obtenue, avec un point de fusion de 140°, tandis que De Roode le trouvait à 155°. En voici cependant l'analyse:

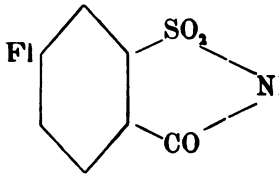
0,2000 gr. donnèrent 13,0 c.c. d'azote à 766,4 m.M. press. bar. et 19° temp.

Trouvé: N 7.5 %.

Calculé: N 7.4 %.

Le rendement en amide fut de 16 gr. Son oxydation fut exécutée avec du permanganate; d'accord avec De Roode

nous pûmes constater que le rendement en fluorosaccharine



laisse beaucoup à désirer. Son point de fusion fut trouvé à 200°.

Dans le tableau suivant j'ai réuni les corps aromatiques fluorés préparés dans mon laboratoire.

	Formule.	Point de fusion.	pt. d'éb.	Poids spéc.	Auteur.
	C_6H_5Fl	—41°2	85°	1.0236 à 20°/4°	Beekman R. 23, 225 M. Holleman R. 24, 27
			114°	1.0041 à 18°2	Beekman l. c. Sluiter
ıène	$C_6H_4 . CH_3 . Fl$		115°	0.9972 à 18°4	(voir ce mémoire)
			116°	1.0005 à 15°0	Beekman l. c.
		—8°	115° à 22 m.M.		M. Holleman l. c.
	$C_6H_4NO_2Fl$	10°7	205°	1.2532 à 84°48	Beekman l. c.
		26°5	205°	1.2583 à 84°48	Beekman l. c.
ınzène	$C_6H_3(NO_2)_2Fl$	24°8		1.4718 à 84°48	Beekman l. c.
e l Fl.: a)	$C_6H_3 . NO_2 . NH_2 . Fl$	98°			Beekman l. c.
	$C_6H_4Fl . NH_2$		187°		Beekman l. c.
ınzène-orure	$C_6H_4\overset{1}{F}l . \overset{4}{S}O_2Cl$	36°			M. Holleman l. c.
d'am-	$C_6H_4\overset{1}{F}l . \overset{4}{S}O_2NH_2$	123°			
luoro-nique	$C_6H_3\overset{1}{S}O_2H . \overset{3}{N}O_2 . \overset{4}{F}l$	Solubilité du sel de baryte: 5% temp. ord.			M. Holleman l. c.
ım ıde	$C_6H_4Fl . NHC_2H_3O$	154°			Sluiter (voir ce mémoire).
de enzoï-	$C_6H_4Fl . CO_2H$	80°			M. Holleman l. c. Sluiter
oben-		120°			
enzoï-		124°			
ide p- sulfo-		182°			Sluiter (voir ce mémoire).
	$C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{S}O_2Cl\overset{4}{F}l$		147° à 20 m.M.		Sluiter (voir ce mémoire).
	$C_6H_3CH_3SO_2NH_2 . Fl$	140°			
rée	$C_6H_3\overset{1}{C}O . \overset{2}{S}O_2 . \overset{3}{F}l$ (NH)	200°			

Amsterdam, Juillet 1906. *Lab. de chimie org.*

Sur les éthers-sels des acides gras avec la Cholestérine et la Phytostérine, et sur les phases liquides anisotropes des dérivés de la Cholestérine [1]).

PAR *M.* F. M. JAEGER.

---

§ 1. Il y a quelques années, j'ai déjà été à même d'observer, que le point de fusion de la Phytostérine, qui peut être tirée de l'huile de navet, monte par l'addition d'une petite quantité de Cholestérine. Par le manque d'une quantité suffisante du premier corps et par d'autres circonstances peu favorables je n'ai pas continué alors mes recherches.

Ce fut en lisant les intéressantes publications de M. BÖMER [2]) sur l'élévation du point de fusion de la phytostérine par l'addition de cholestérine, et sur celle de l'acétate de cholestérine par l'addition de l'éther-sel analogue dérivé de la phytostérine, que mon attention se fixa de nouveau sur les mêmes problèmes. Surtout quelques réflexions de M. O. MÜGGE à KÖNIGSBERG, concernant les données cristallographiques, m'ont induit à croire, qu'il y aurait ici une formation de cristaux mixtes en toutes proportions, malgré la différence de la symétrie cristallographique des deux composants.

---

[1]) Voir la communication dans l'Académie des Sciences d'Amsterdam, 25 mai 1906, p. z.

[2]) BÖMER, Zeits. f. Unt. v. Nahr. und Genussm. (1898) 21, 81; (1901) 865, 1070. Dans cette dernière publication, faite en commun avec M. WINTER, à laquelle je renvoie ici, l'auteur donne un résumé de la littérature entière sur ce sujet.

De plus l'interprétation de M. Bömer sur la courbe de fusion des deux acétates ne me semble pas assez correcte, — explication qui a d'autant plus d'importance que c'est d'après les allures de cette courbe que M. Bömer a fondé une méthode pour découvrir les falsifications des graisses animales avec celles des plantes.

Alors je me proposai d'étudier l'influence, qu'on peut attendre dans ce cas, de l'introduction des radicaux des acides gras dans la molécule de la cholestérine sur le phénomène des phases liquides anisotropes. Il faut remarquer, que ce phénomène merveilleux a été découvert, pour la première fois, dans l'acétate, le propionate et le benzoate de la cholestérine, et qu'il est probable à priori, que l'augmentation du nombre des atomes de carbone dans les radicaux des acides gras, et non moins aussi la nature de leur combinaison intramoléculaire, aura une influence notablement variée, dans les différents cas sur les propriétés de ces phénomènes énigmatiques.

J'espérai encore trouver un cas analogue à celui des deux acétates dans les autres termes des deux séries de dérivés.

§ 2. En premier lieu j'ai entrepris la synthèse des éthers-sels de la cholestérine et de la phytostérine.

La cholestérine, que j'ai employée pour mes recherches, montra après plusieurs recristallisations dans l'alcool absolu, un point de fusion constant de 149°2. La phytostérine fut préparée par Merck selon la méthode, publiée par M. Hesse [1]), et extraite de la graisse de Calabar. Le corps fut recristallisé plusieurs fois d'un mélange d'éther et d'alcool absolu; p. d. f. 137°. Un examen microscopique ne permit pas de reconnaître d'ingrédients hétérogènes [2]).

L'étude cristallographique des deux substances mentionnées m'a donné les mêmes résultats, qu'à M. Mügge. Je

---

[1]) Hesse, Ann. d. Chemie, 192, 175.

[2]) Voir cependant les remarques a la fin de ce mémoire.

peux donc renvoyer le lecteur aux publications de Bömer, qui reproduisent les résultats de cet auteur. Des cristaux mesurables n'ont pas été obtenus; selon les propriétés optiques, je ne puis qu'assigner une symétrie triclinique à la phytostérine employée.

Quoique l'examen microscopique admette une distinction très nette des deux corps pour le cristallographe, il est cependant possible que le chimiste, moins habile dans l'observation microscopique, pourrait confondre les deux substances mentionneés, en travaillant selon la méthode indiquée par M. Müegge. C'est pour cela que j'ai tenté de trouver des distinctions plus évidentes entre la cholestérine et la phytostérine, et de les employer comme critérium pour la recherche microscopique.

On réussit d'une façon très simple, quand on ne permet pas aux cristaux de se déposer d'un dissolvant, mais quand on les laisse se former dans la matière fondue, par refroidissement sur un porte-objet. La manière, dont se solidifient les deux corps fondus, est tellement différente dans les deux cas, et de plus elle revient si constamment, qu'une confusion est entièrement exclue. Les figures 1 et 2 montrent l'aspect schématique des deux solidifications.

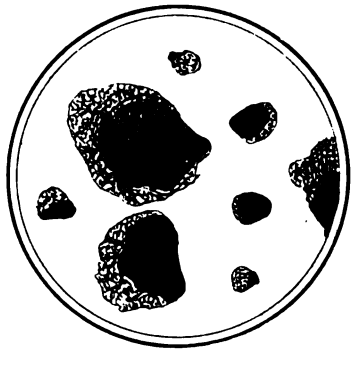


Fig. 1.
La Cholestérine fondue et puis solidifiée.

Fig. 2.
La Phytostérine fondue et puis solidifiée.

La phytostérine, employée ici, se dépose toujours en forme de grands sphérolites incolores, qui se touchent l'un l'autre, comme les membranes de savon dans une solution aqueuse agitée. Entre deux nicols croisés ces sphérolites montrent chacun des cercles isocentrés de couleur intense, partagés par une croix noire tout-à-fait comme les cristaux uniaxes, n'ayant pas de polarisation rotatoire, et taillés perpendiculairement à l'axe optique.

Le caractère des cristaux agrégés est en apparence négatif.

La cholestérine au contraire montre des gouttes contractées sur le porte-objet, répandues sur la surface, qui se manifestent après la solidification comme de petits amas à bords écailleux, qui ne montrent ordinairement que le blanc d'ordre supérieur.

Quand on note la figure 3, on est bientôt convaincu, que la nouvelle manière de distinguer les deux combinaisons par la méthode microscopique est plus évidente que celle de M. Mügge.

Dans la figure 3, A représente la cholestérine, B la phytostérine, recristallisées de l'alcool éthylique absolu.

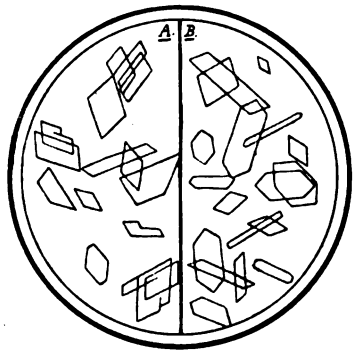


Fig. 3.
La Cholestérine (A) et la Phytostérine (B), déposées d'une solution dans d'alcool absolu.

§ 3. Les acétates, propionates, butyrates et les isobutyrates ont été tous préparés en faisant bouillir les deux alcools avec les anhydrides des acides correspondants pendant deux ou trois heures au réfrigerant ascendant en employant une flamme de gaz aussi petite que possible. Quand la masse s'est solidifiée, on la dissout dans de l'éther, on agite avec des morceaux de $NaHCO_3$ pour éliminer l'excès de l'acide, et l'on purifie le produit obtenu par recristallisation répétée

plusieurs fois, dans un mélange d'éther et d'alcool absolu, ou d'acétate éthylique et de ligroïne, ou enfin dans un mélange de ligroïne et d'acétone, jusqu'à ce que les points de fusion restent les mêmes. Ordinairement j'ai pris des poids égaux de l'anhydride et des alcools.

Les formiates, valérates, isovalérates, des deux alcools et le caproate, le caprylate et le caprate de la cholestérine, sont obtenus en les chauffant pendant six heures, comme je l'ai décrit ci-dessus, avec les acides gras purs et secs. Les acides valérique, caprylique, caproïque et caprique ont été préparés par Kahlbaum, par voie synthétique et purifiés ensuite par distillation dans le vide; l'acide isovalérique est aussi de Kahlbaum [1]), de même que l'acide formique concentré. J'ai pris dans ces cas aussi des poids égaux des deux composants.

Cependant il se forme dans ces synthèses toujours des produits accessoires brunâtres, qu'on ne peut éliminer qu' après des recristallisations très nombreuses. Ainsi on a une perte de matière assez considérable, et plus grande qu'en employant les anhydrides.

Les deux séries d'éthers-sels se présentent en cristaux bien formés. Cependant les éthers-sels de la cholestérine forment des cristaux plus grands que ceux de la phytostérine; les derniers se déposent des dissolvants sous la forme de paillettes minces et luisantes, les premiers sous la forme d'aiguilles longues et fines. Le formiate, l'acétate, le butyrate et le caprate de la cholestérine sont obtenus même sous forme de grands cristaux épais incolores. La purification des éthers-sels de la cholestérine est plus aisée que celle des éthers-sels de l'autre série par leur tendance à former de bons cristaux. Seulement chez le caprate j'ai rencontré des difficultés notables; enfin j'ai réussi à obtenir le corps tout à fait pur en le recristallisant dans de la ligroïne. Les formiates

---

[1]) Il est noté comme acide isovalérique „Kahlbaum" sur le prix-courant de cette maison.

des deux séries, et de même les valérates de la phytostérine retiennent un produit accessoire gluant, qu'on ne peut éliminer que très difficilement [1]).

Le formiate de cholestérine a déjà été décrit par M. Mügge, voir la publication mentionnée. Les cristaux du caprate forment des aiguilles aplaties et épaisses. Ils ont une symétrie monoclinique; les aiguilles sont allongées parallèlement à l'axe *b*, et aplaties selon |001|. L'angle β est de 88° à 89°; de plus on a les combinaisons |100|, |$\bar{1}$01|; (100) : (10$\bar{1}$) = ± 20°. Le plan des axes optiques est |010|; la dispersion est inclinée, $\varrho > v$ autour de la 1ière bissectrice. Double réfraction de caractère négatif. Sur |001| on observe l'un des deux axes optiques au bord du champ de vision. Les cristaux ont des faces latérales courbées; la mesure exacte n'est donc pas possible.

Enfin je veux remarquer, que les éthers-sels de la phytostérine restent incolores, quand ils sont exposés pendant quelque temps à la lumière et à l'air; ceux de la cholestérine au contraire prennent une couleur jaune plus ou moins foncée, qu'on peut éliminer en les recristallisant dans les solvants ordinaires.

Les points de fusion — et des éthers-sels de la cholestérine aussi les autres températures — ont été déterminés de telle manière, que le thermomètre se trouvait toujours dans le corps fondu. J'ai fixé les moments, où les dernières particules de la phase solide disparaissent dans le liquide ambiant, en élévant très lentement la température du bain. Plus tard aussi des déterminations ont été faites selon la méthode graphique, en observant la courbe de refroidissement comme fonction du temps; les deux séries d'observations s'accordent l'une avec l'autre. Il est à remarquer, qu'on doit distinguer pour les éthers-sels de la cholestérine, comme pour

---

[1]) Des recherches récentes ont montré la cause de ce phénomène, et de plus, que la séparation des deux combinaisons, qui se trouvent ensemble ici, n'est jamais complète. Voir la fin de ce mémoire.

tous les cas, où des phases liquides anisotropes peuvent exister en équilibre avec des phases liquides isotropes, trois températures différentes, à savoir: 1. La température, où le corps solide change en phase liquide anisotrope; 2. celle, où la phase liquide anisotrope se transforme en liquide isotrope; 3. la température, où la phase solide se transforme en phase liquide isotrope. C'est principalement parce que les phases liquides anisotropes peuvent être labiles par rapport à celles, qui sont isotropes, — comme je le démontre ci-dessous, — que j'ai conservé cette distinction des trois températures mentionnées [1]).

Enfin il faut remarquer, qu'une analyse élémentaire des corps obtenus par voie synthétique ne peut pas donner dans ces cas de résultat valable, la formule de la phytostérine et celle de la cholestérine étant encore douteuses, tandis qu'on a des composés, contenant de 28 à 37 atomes de carbone. Je me suis contenté donc d'analyser une petite quantité de chaque éther-sel, en la décomposant par un alcali, et en caractérisant l'alcool régénéré chaque fois par le point de fusion. De la solution aqueuse des sels de potassium j'ai régénéré les acides gras avec de l'acide chlorhydrique, en les vérifiant par leur odeur caractéristique. Les éthers-sels sont considérés comme purs, quand le point de fusion, ou les températures de transformation mentionnées ci-dessus, ne varient plus après des recristallisations répétées.

§ 4. Voici les dates, qui ont rapport aux dérivés de la cholestérine. Les résultats, obtenus par M. Bömer, ont été ajoutés dans la dernière colonne.

Tout en n'étant pas des éthers-sels d'acides gras, j'ai ajouté encore le benzoate, le cinnamylate, et le phtalate pour compléter la série.

---

[1]) Il faut remarquer, que maintenant, depuis qu'on a prouvé l'existence de trois phases liquides chez les dérivés de la cholestérine ici mentionnés, le nombre des températures différentes est monté jusqu'à six. Cependant on n'a pas encore réussi à déterminer toutes ces températures de transition.

Nom du dérivé:	t_1	t_2	t_3	D'après M. Bömer:	
Formiate de Cholest.	—	[± 90°]	96°.5	—	96°
Acétate „ „	—	[80° à 90°] [1])	112°.8	—	113°.5
Propionate „ „	93°.0	107°.2	—	96°	111°
Butyrate (norm.) „	96°.4	107°.3	—	96°	108°
Isobutyrate de „	—	—	126°.5	—	—
Valérate (norm.) „	91°.8	99°.2	—	—	—
Isovalérate de „	—	[± 109°]	110°.6	—	—
Caproate de „	91°.2	100°.1	—	—	—
Caprylate „ „	—	[± 101°]	106°.4	—	—
Caprate „ „	82°.2	90°.6	—	—	—
Benzoate „ „	145°.5	178°.5	—	146°	178°.5
Phtalate „ „ [2])	—	—	—	—	182°.5
Cinnamylate „ [3])			149°		

§ 5. Les phénomènes superbes, qui se manifestent dans ces corps extraordinaires, lorsqu'on refroidit les phases liquides isotropes, jusqu'à ce qu'elles commencent à se solidifier, ou bien quand on réchauffe les phases solides jusqu'aux points de transformation dans la phase liquide anisotrope, sont remarquables au plus haut degré. On observe alors un éclat brillant de couleurs variées, principalement à la paroi de l'éprouvette, et revenant chaque fois, quand une phase existante se transforme en une nouvelle phase. La succession des couleurs en refroidissant est toujours la même pour chaque corps; elles disparaissent aussitôt que la phase antérieure a disparu. Ces couleurs sont produites par l'interférence de la lumière réfléchie, en passant de l'une des deux phases présentes à l'autre [4]).

---

[1]) D'après Schönbeck, Thèse, Marburg (1900).

[2]) Voir Bömer, loco cit.

[3]) Bondzynski et Humnicki, Z. f. phys. Chem. **22**, 396, (1896). Hürthle, Z. f. phys. Chem. **21**, 331, (1895) a préparé de plus de la cholestérine: le palmate, pt. d. f. 78° C., le stéarate, pt. d. f. 82° C., et l'oléate, pt. d. f. 42° C. Le point de fusion du stéarate, donné par Berthelot, Ann. d Chim. et phys. (3), **56**, 57, (1859), c. à. d. 65° C., — n'est pas correct, comme je l'ai prouvé moi-même.

[4]) Voir la remarque à la page 342.

Surtout le butyrate, e valérate, le caproate et le caprate montrent les phénomènes décrits avec un éclat sans égal.

Dans la troisième colonne de la table quelques températures ont été mises entre crochets; elles correspondent à des phases liquides anisotropes, qui se manifestent comme labiles par rapport aux phases isotropes. Ces cristaux liquides ne sont alors réalisables que dans des masses fondues, qui sont refroidies très rapidement au-dessous de leur point de fusion, et qui se présentent ainsi elles-mêmes dans un état d'équilibre variable. Ce cas est comparable à celui, qui a été nommé par M. Lehmann monotropie dans les transformations polymorphiques en opposition à celui d'énantiotropie. Là aussi la différence n'est que quantitative; par la variation de la pression, ou par l'addition de corps étrangers, la possibilité existe de passer d'un des deux cas à l'autre.

Pour les substances, montrant des phases liquides anisotropes, il n'y avait jusqu'à ce moment qu'un seul exemple bien connu, à savoir l'acétate de la cholestérine. Ici nous rencontrons encore trois autres corps, qui ont des phases liquides anisotropes labiles, à savoir le formiate, le caprylate et l'isovalérate de la cholestérine.

Le formiate et le caprylate se transforment alors, en les chauffant jusqu'au point de fusion, parfaitement bien en liquide isotrope: ils fondent donc à une température bien fixée. Mais quand on fait refroidir la masse fondue très rapidement, p. e. en la placant dans l'eau froide, la phase liquide anisotrope et labile se montre; elle est accompagnée des couleurs les plus brillantes. Surtout pour l'acétate, le phénomène est très joli à observer.

Je veux remarquer ici, qu'il est fort probable, que beaucoup de produits organiques, mentionnés jusqu'à ce moment comme „fondant à une température fixe", montreraient, en les refroidissant très rapidement au-dessous de leur point

de fusion, des phases liquides anisotropes et labiles, — quoique la durée du phénomène puisse être très courte. Alors le phénomène des „cristaux liquides" serait plus commun, qu'on ne l'a cru jusqu'à présent.

M. le professeur LEHMANN à KARLSRUHE, à qui j'avais envoyé des échantillons de tous ces dérivés, a pu confirmer mes résultats sans aucune exception. De plus, il a réussi à prouver, que le caprate de la cholestérine possède deux phases liquides anisotropes. Moi-même je n'ai jamais pu observer plus qu'une seule phase de ce genre, quoique la double réfraction semble varier avec la température d'une manière très exceptionnelle.

Cependant M. LEHMANN a publié deux mémoires sur ces corps remarquables, l'un dans: Physik. Zeitschr. 7, (1906), p. 393, 578; l'autre dans: Zeits. f. physik. Chemie 56, (1906), p. 750—766, où il a constaté maintenant avec une certitude parfaite, que tous les éthers-sels de la cholestérine possédent trois phases liquides, dont deux sont anisotropes, la troisième au contraire est isotrope. Ici nous rencontrons alors des phénomènes tout à fait nouveaux dans la science de la matière inorganisée. En contradiction avec tout ce que nous savons sur la tendance des phases liquides très analogues, à se dissoudre l'une dans l'autre, ces phases anisotropes ne montrent qu'une miscibilité partielle, dépendante de la température. Chez la plupart des substances décrites dans ce mémoire, l'une ou les deux phases anisotropes sont labiles par rapport à la phase liquide isotrope. M. LEHMANN a maintenant réussi de prouver leur existence, par l'addition d'un peu de para-azoxyphénétol. Même l'isobutyrate de la cholestérine, qui ne montre pas de phases liquides anisotropes, quand on étudie le corps pur, montre ses deux phases anisotropes labiles par l'addition du p-azoxyphénétol.

Sur les détails de ces découvertes importantes il faut voir la publication dans le Zeits. f. Phys. Chemie.

Le formiate, le valérate et l'isovalérate de la

cholestérine possèdent chacun deux phases solides hétéromorphes; le formiate en a de même trois.

§ 6. L'isobutyrate de la cholestérine se comporte d'une manière très remarquable. L'examen microscopique aussi bien que macroscopique, ne laisse rien découvrir d'une phase liquide anisotrope, pas même à l'état d'équilibre variable. Et cela, tandis que le butyrate normal montre le phénomène avec le plus grand éclat. Cet éther-sel qui se comporte donc si différemment de tous les autres a été préparé avec la même quantité de cholestérine que les autres. Les causes qui déterminent la présence des cristaux liquides, ne devaient donc pas être attribuées à la cholestérine pure ou impure, mais elles devaient être cherchées dans la structure moléculaire de l'acide gras, qui est différente dans le cas nommé de celle des autres acides, parce que la chaîne des atomes de carbone est ici ramifiée. Ces réflexions me firent préparer de la même manière l'éther-sel, dérivé de l'acide isovalérique; peut-être l'absence des cristaux liquides se montrerait elle aussi dans ce cas nouveau, et alors ma présomption serait devenue vraisemblable à un haut degré. En examinant le produit ainsi obtenu, je croyais en réalité, qu'une phase liquide anisotrope était absente ici; cependant l'observation plus exacte a montré, que pendant un moment presque indivisible une telle phase est présente aussi dans le cas nommé, quand on refroidit la masse fondue très rapidement au-dessous du point de fusion. Quoique la ramification de la chaîne des atomes de carbone n'empêche donc pas ici tout à fait la présence de la phase anisotrope, celle-ci n'est cependant qu'à réaliser pendant un intervalle de température si court, qu'il ne diffère presque pas de zéro, et de plus, cette phase passagère est encore tout à fait labile. Je crois avoir le droit de conclure, que le phénomène des cristaux liquides ne dépend pas des impuretés des corps étudiés, comme on l'a prétendu quelque-fois, mais

que la propriété mentionnée est innée à la nature de la matière elle-même; c'est une propriété constitutive [1]).

§ 7. Je donne ci-dessous les points de fusion des éthers-sels analogues de la phytostérine de la graisse de Calabar, jusqu'à l'isovalérate.

Ces corps ne montrent pas de phases liquides anisotropes, excepté un seul. Les phytostérines de différentes plantes semblent être des substances différentes [2]) les unes des autres isomères ou homologues, et M. Bömer ne mentionnant pas spécialement les éthers-sels de la phytostérine de la graisse de Calabar, — j'ai ajouté les limites, entre lesquelles ses dates sont situées.

Nom du dérivé:	t_3:	Limites de M. Bömer:
Formiate de Phytostér.	110°	103°—113°
Acétate „ „	129°.1	123°—135°
Propionate de „	105°.5	104°—116°
Butyrate (norm) de „	91°.2	85°— 90°
Isobutyrate de „	117°	—
Valérate (norm) de „	67°; $t'_3 = 30°$	—
Isovalérate de „	100°.1	—

En comparant ces données avec celles des éthers-sels de la cholestérine, on voit, que la diminution du point de fusion de la phytostérine par l'introduction d'acides gras avec un nombre d'atomes de carbone augmentant, est plus rapide que dans le cas de la cholestérine. Cependant la succession de ces températures pour l'acétate, le propionate, le butyrate et le valérate se manifeste d'une façon plus régu-

[1]) Voir cependant la remarque sur la page précédente.

[2]) Voir la fin de ce mémoire; la phytostérine de la graisse de Calabar est un mélange de deux phytostérines différentes isomorphes, et de même les éthers-sels ici mentionnés. Alors ces points de fusion n'ont pas d'autre valeur que pour le produit, qui est extrait de la graisse de Calabar.

lière dans les dérivés de la phytostérine, que dans ceux de la cholestérine.

Tous les éthers-sels de la phytostérine ont en commun avec celle-ci la tendance de cristalliser sous forme de sphérolites. — Il semble, que les dimensions de ceux-ci deviennent plus petites avec l'augmentation du nombre des atomes de carbone dans les acides gras introduits.

Le formiate forme de très beaux sphérolites; de plus ce composé possède deux phases solides hétéromorphes, comme M. Lehmann a pu le constater aussi. Ce savant est d'opinion, que ces deux formes cristallines correspondent aux deux des trois formes du formiate de la cholestérine, parce que les éthers ne se déposent pas séparément d'un mélange. La forme des sphérolites serait ici la forme labile.

En recristallisant les substances dans la naphtaline monobromée ou dans l'huile d'amande, on observe des aiguilles microscopiques, bien formées; elles sont toujours très petites. Il me semble donc, que tous ces éthers-sels soient en réalité dimorphes, ce qui a de l'importance au point de vue de leur miscibilité partielle avec ceux de la cholestérine. On observe aussi des dendrites très singulières et des formes d'accroissement très bizarres.

En déterminant le point de fusion du valérate normal, il se présenta une difficulté. La substance fond, pas très exactement, à environ 67°; quand on refroidit la masse fondue jusqu'à ce qu'elle soit devenue solide, elle fond de nouveau à environ 30°. Les graisses simples de la glycérine et des acides gras avec un grand nombre d'atomes de carbone se comportent d'une manière tout à fait analogue, comme M. Schey [1]) l'a observé pour la trilaurine et la trimyristine. Après une demi-heure le point de fusion s'était élevé à 53°.5; après vingt-quatre heures à 67°. Dans la masse solidifiée sur le porte-objet, qui a la forme de très

---

[1]) Schey, Thèse, Leiden (1899) p. 51, 54. — Ce Recueil XVIII p. 195 et 197 (1899).

petites écailles, on observe après vingt-quatre heures des sphérolites très petits, qui montrent la croix noire, comme ceux de la phytostérine elle-même. Sans doute ici une transformation polymorphe a eu lieu. De plus, comme M. Lehmann et moi nous avons pu le constater, c'est une phase anisotrope et liquide qui se forme ici, elle est, comme nous l'avons vu dans les éthers-sels de la cholestérine, en état d'équilibre variable par rapport à la phase liquide isotrope, et n'est donc réalisable que dans des masses fondues, refroidies très rapidement au-dessous du point de fusion. M. Lehmann compare les cristaux liquides de cette substance avec ceux de l'oléate de cholestérine, pt. d. f. 43° C.

Je veux encore rappeler que les phénomènes observés par M. Schey dans les triglycérides mentionnées, pourraient avoir pour cause la présence de phases liquides anisotropes instables. Une étude plus approfondie, serait très désirable.

§ 8. Je veux encore fixer l'attention sur les mélanges des éthers-sels de la phytostérine et de la cholestérine. Je ne considère que les mélanges d'éthers-sels des mêmes acides gras.

M. Bömer a démontré clairement, que la courbe de fusion binaire de la phytostérine et de la cholestérine est continue et montante. En rapprochant ces résultats des données cristallographiques de M. Mügge et des miennes, il faut conclure, qu'il y a ici un cas de miscibilité parfaite entre deux corps hétérosymétriques [1]). Cependant l'examen microscopique semble démontrer, que les mélanges d'environ trois parties de cholestérine sur une de phytostérine déposent une phase

---

[1]) De la miscibilité des phases solides de symétrie différente, on a trouvé maintenant des exemples, qui ne laissent aucun doute sur la nature des cristaux mixtes, réalisables dans des cas pareils. Voir: J. Herbette, Contribution à l'étude de l'isomorphisme, Bull. Soc. franç Minér. 29, 97—190; Thèse, Paris (1906).

solide nouvelle, qui forme des prismes trigonaux [1]). Il reste cependant douteux, qu'il faille supposer dans ce cas une miscibilité parfaite de cette combinaison (?) avec les deux composants, ou supposer une transformation dans les phases solides, qui avance si lentement, qu'un point de transformation dans la courbe de fusion échappe à l'observation.

Le problême est d'un intérêt plus général pour les deux séries d'éthers sels.

Les formiates ont d'après M. Bömer une courbe de fusion, montrant un point eutectique; cependant il est très probable, qu'il y a ici une miscibilité partielle, en concordance avec la dimorphie des deux phases solides et avec la formation des mélanges, observée par la méthode microscopique.

Cependant les deux acétates ont une courbe de fusion montante. La manière d'expérimenter et l'interprétation théorique ne sont pas tout à fait équivalentes parce que M. Bömer prépare des solutions mixtes de composition connue, et détermine ensuite les points de fusion des phases solides, déposées de ces solutions par évaporation du dissolvant. Cette façon de travailler ne peut que donner une image confuse de la conduite des deux substances l'une par rapport à l'autre.

Quoique M. Bömer ait pu constater de la manière mentionnée l'élévation du point de fusion aussi bien que par la méthode plus exacte, la détermination de la courbe de fusion ne peut cependant pas être jugée comme suffisamment correcte, principalement au point de vue quantitatif. L'emploi de cette courbe peut au contraire avoir un intérêt pratique, parce que la connaissance exacte de celle-ci offre l'occasion d'estimer les quantités des graisses phytogènes ajoutées, quand on transforme la graisse selon les méthodes usitées en un mélange des acétates, et quand on fixe alors le point de fusion du mélange obtenu. C'est pour cette raison que j'ai déterminé la courbe de fusion binaire des acétates, selon la méthode habituelle; voir la fig. 4. Quoique cette courbe

---

[1]) Bömer, Z. f. Nahr. u. Genussm. (1901), 546.

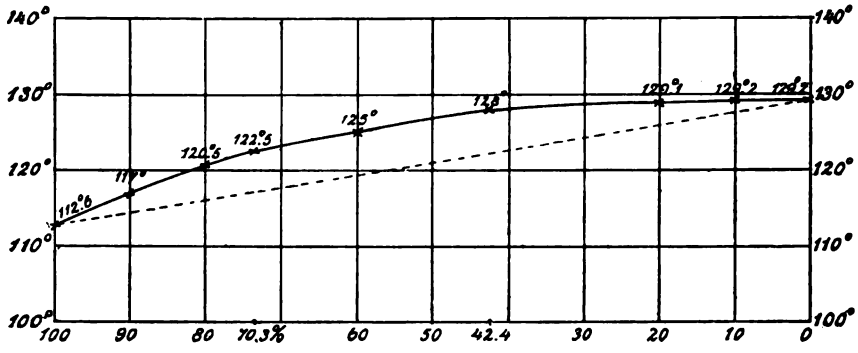


Fig. 4.
Courbe de Fusion binaire des Acétates de la Cholestérine et de la Phytostérine.

ait en réalité la forme montante, elle dévie cependant notablement de la ligne droite, unissant les points de fusion limites. L'allure de la courbe, à commencer de 40 % d'acétate de cholestérine jusqu'à 0 % étant à peu près une ligne horizontale, il faut en conclure, qu'une détermination des quantités de la graisse phytogène ajoutée n'est possible que quand il n'y a pas plus de 60 % de l'huile ajoutée dans les falsifications; les additions de 0 % à 40 % des graisses phytogènes donnant la plus grande exactitude.

Dans la plupart des cas, cette méthode est alors bien appliquable. J'ai trouvé les données suivantes:

Un mélange de	90 %	d'acétate de	cholest.	+	10 %	d'acétate de	phyt.	fond à	117°
„	„	„	80	„	„	„	„	+	20	„	„	„	„	„	120°.5
„	„	„	73.3	„	„	„	„	+	26.7	„	„	„	„	„	122°.5
„	„	„	60	„	„	„	„	+	40	„	„	„	„	„	125°
„	„	„	42.4	„	„	„	„	+	57.6	„	„	„	„	„	129°
„	„	„	20	„	„	„	„	+	80	„	„	„	„	„	129°.1
„	„	„	80	„	„	„	„	+	90	„	„	„	„	„	129°.2

L'acétate de la cholestérine pur fondait à 112°.8; celui de la phytostérine à 129°.2 [1]).

Les relations entre les deux corps au point de vue

[1]) M Windaus a trouvé le pt. d. f. de l'acétate pur de l'α-Phytostérine aussi à 129° C.; le propionate fond à 108° C.

cristallographique, ne sont pas telles, qu'on pourrait supposer une isomorphie directe. Les deux éthers-sels appartiennent peut-être tous les deux au système monoclinique, ou au système triclinique avec des valeurs de paramètres, limitant au système monoclinique.

L'éther-sel de la cholestérine a été étudié par M. Von Zepharovich, et plus tard par M. Obermayer. La relation des paramètres est $a:b:c:=1.85:1:1.75$; mais d'après M. Von Zepharovich la symétrie est monoclinique, avec $\beta=73°38'$; d'après M. Obermayer elle est triclinique, avec $\beta=106°17'$, et $\alpha=90°20'$, $\gamma=90°6'$. L'éther-sel de la phytostérine a été étudié au microscope par M. Beykirch; des mesures exactes des angles n'ont pas été publiées. Je suis d'opinion que les relations entre les deux corps sont celles de la morphotropie, dans le sens le plus universel du mot.

En étudiant les autres paires d'éthers-sels analogues, j'espérai trouver encore un cas du type décrit. Cependant les résultats sont restés négatifs: le cas des deux acétates semble être tout à fait isolé dans les séries étudiées Chez les formiates, l'abaissement des points de fusion par l'addition du second composant, a été déjà constaté par M. Bömer. Il est cependant probable, qu'une miscibilité partielle existe ici sinon dans tous les termes, au moins pour quelques-uns d'entre eux.

La phase liquide anisotrope donne lieu alors à la formation des cristaux mixtes liquides. On peut déprimer le point de transformation de ces cristaux mixtes dans plusieurs cas jusqu'à environ 50° C. Alors l'étude des phases liquides anisotropes ainsi obtenues devient plus facile que dans la plupart des cas connus jusqu'à présent.

Il faut encore rappeler la possibilité théorique, que les phases liquides anisotropes, décrites ci-dessus comme en état d'équilibre variable par rapport aux phases isotropes, pourraient devenir stables par l'addition de corps étrangers, solubles dans le liquide anisotrope. Aussi une étude

par l'ultra-microscope des phases anisotropes à une température de transformation très basse pourrait donner des résultats fort intéressants.

Remarques pendant la correction.

M. le docteur A. WINDAUS à FREIBURG (Breisgau) a réussi à isoler de la phytostérine de Calabar ici employée, deux phytostérines différentes, qu'il discerne comme l'α-, et la β-Phytostérine. Notre phytostérine consiste pour environ 90 % en α-Phytostérine, p. d. f. 136° C., qui a été prouvée être identique avec la Sitostérine du froment et du seigle. Elle possède un seule liaison double. La β-phytostérine, p. d. f. 170° C. a deux liaisons doubles entre les atomes de carbone. Les deux corps cristallisés ne peuvent être distingués au moyen du microscope, parce qu'ils sont tout à fait isomorphes et parce qu'ils forment des cristaux mixtes en toutes proportions. Le point de fusion de l'α-phytostérine est augmenté par l'addition de peu de la combinaison β. J'ai constaté, que la réaction microchimique de la page 336, reste la même pour l'α-phytostérine. Dans un mémoire suivant dans peu de temps, j'espère publier les dates exactes et l'étude entière des éthers-sels de l'α- et de la β-phytostérine.

Zaandam, 1 Mai 1906.

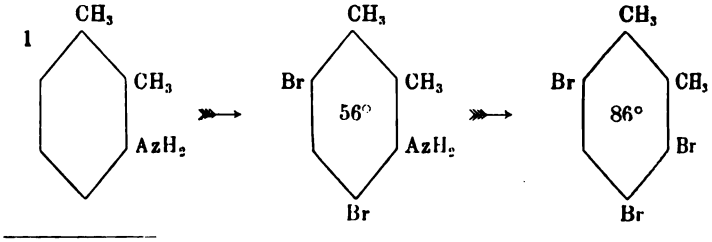
Sur les six tribromoxylènes isomères,

PAR *M.M.* F. M. JAEGER et J. J. BLANKSMA [1])

En 1880 les six tribromotoluènes isomères furent préparés par NEVILE et WINTHER [2]) et en 1903 avec des modifications par JAEGER [3]), dans le but d'étudier les relations qui existent entre la symétrie moléculaire et cristallographique des dérivés isomères du benzène. Afin de pouvoir étendre cette recherche à une autre série de corps de caractère chimique analogue, nous avons préparé les six tribromoxylènes isomères, et nous donnons ci-dessous la description de nos expériences.

A. *Tribromo-o-xylènes.*

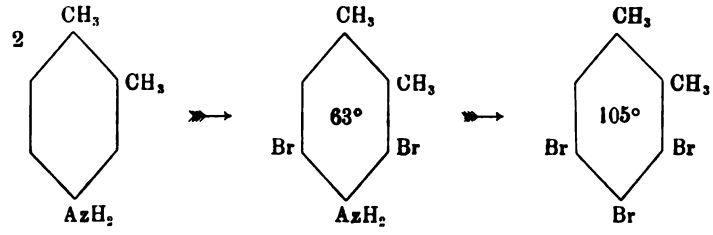
Les deux corps isomères possibles, dérivés de l'orthoxylène, peuvent être obtenus des ortho xylidines 1-2-3 et 1-2-4 d'après le schéma suivant:



[1]) Voir la communication à l'académie des Sciences d'Amsterdam du 24 Juin 1905.

[2]) Ber. 13, 974.

[3]) Thèse, Leyde, 1903.



La xylidine 1 2-3 provenant de Schuchardt est un liquide huileux, bouillant à 225°; elle donne, en la chauffant pendant huit heures avec de l'acide acétique l'acéto-xylidide 1-2 3, pt. d. f. 132°. — La xylidine 1-2-4, préparée par Kahlbaum, fond à 50°; son dérivé acétylé avait le pt. d. f. 99°, tous les deux corps étaient donc suffisamment purs. Les xylidines mentionnées furent dissoutes dans de l'acide acétique glacial et ensuite la quantité calculée de brome y fut ajoutée, également dissoute dans de l'acide acétique; c'est ainsi qu'on peut obtenir les dérivés dibromés. Il vaut mieux, prendre une quantité d'acide acétique bien grande, car en ajoutant la solution de brome, le produit de la réaction se dépose en une masse épaisse, et alors on doit encore ajouter de l'acide acétique, afin de pouvoir bien agiter la solution. — Tout le brome étant ajouté, on dilue avec de l'eau et l'on essore à la trompe le précipité qui s'est formé; on lave avec un peu d'acide chlorhydrique dilué, afin d'enlever la xylidine inaltérée; alors on distille le produit obtenu à la vapeur d'eau, et ensuite on le recristallise plusieurs fois dans un mélange d'éther et d'alcool.

Ainsi la 1-2-3-xylidine fournit environ 70 % de la 4-6-dibromo-1-2-3-xylidine du pt. d. f. de 56°, sous forme d'aiguilles blanches, très fines.

Analyse:

Trouvé: Br 57.9; Az 5.2;
Calculé pour $C_8H_9AzBr_2$: Br 57.35; Az 5.0.

La 3-5-dibromo-1-2-4-xylidine fond à 63°, elle cristallise en aiguilles plates, translucides.

Analyse:

Trouvé: Br 58·1; Az 5.1.
Calculé pour $C_8H_9AzBr_2$: Br 57.85; Az. 5.0.

Ces deux corps furent diazotés afin de remplacer le groupe AzH_2 par le Br. Pulvérisés très finement, ils furent suspendus dans de l'acide bromhydrique de 1.38 p s. (40%), et ensuite la quantité calculée de $NaAzO_2$ dissoute dans un peu d'eau, y fut ajoutée par petites portions, tandis que le ballon fut refroidi constamment par un courant d'eau froide. On n'obtient cependant pas une solution complète, il se forme toujours un précipité jaunâtre.

La masse diazotée est versée ensuite dans une solution bouillante de bromure de cuivre dans de l'acide bromhydrique de 1.38 (5 gr. de Cu_2Br_2 sur 50 gr. de HBr); tout en agitant constamment, on chauffe encore pendant une heure au bain-marie et l'on distille à la vapeur d'eau. En répétant la distillation deux ou trois fois on obtient les tribromoxylènes purs sous forme d'aiguilles fines incolores, très solubles dans l'éther et le benzène, peu solubles dans l'alcool éthylique ou l'acétone à froid, cependant bien à chaud.

Le 3-4-6-tribromo-orthoxylène obtenu ainsi fond à 86°.

Analyse:

Trouvé: Br 69.90.
Calculé pour $C_8H_7Br_3$: Br 69.96.

Le 3-4-5 tribromo-o-xylène fond à 105°; le corps peut être recristallisé facilement dans l'acétone bouillante, et donne alors des aiguilles très luisantes.

Analyse:

Trouvé: Br 69.79.
Calculé pour $C_8H_7Br_3$: Br 69.96.

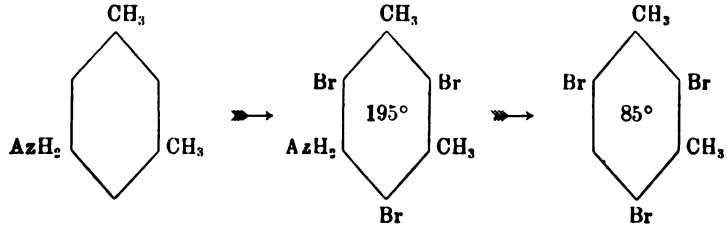
En passant il faut remarquer, qu'en bromurant l'acétoxylidide 1-2-4, pt. d. f. 99° dans l'acide acétique glacial, et en éliminant ensuite le groupe acétyle par de l'alcali caustique, on obtient une dibromo-xylidine, pt. d. f. 65° C., qui doit avoir la constitution: 3-6-dibromo-1-2-4-

xylidine. Elle donne par la méthode de SANDMEYER le tribromo-xylène 3-4-6, pt. d. f. 86°.

B. *Tribromo-m-xylènes.*

3. Le 2-4-6-tribromo-m-xylène fut préparé de différentes manières.

a. En partant de la xylidine symétrique:



La xylidine symétrique, préparée par SCHUCHARDT, et identifiée par le pt. de f. de son dérivé acétylé, 144°, fut traitée en solution acétique avec six atomes de brome également dissous dans de l'acide acétique glacial.

On obtient un precipité gris, qui n'est que très lentement entraîné par la vapeur d'eau, et qui peut être recristallisé dans l'acétone et l'alcool éthylique; on obtient alors de beaux prismes incolores, pt. d. f. 195°, de la 2-4-6-tribromo-xylidine.

Analyse:

Trouvé: Br. 67.54; Az. 4.10.

Calculé pour $C_8H_9AzBr_3$: Br. 67.04; Az. 3.9.

Ce corps tribromé est formé presque exclusivement même dans le cas où l'on n'ajoute qu'une ou deux molécules de brome, tandis que nous n'avons pas réussi à obtenir la xylidine sym. monobromée.

La xylidine sym. tribromée est presque insoluble dans l'alcool bouillant ou froid, on ne réussit pas à éliminer le groupe AzH_2 au moyen d'alcool et de nitrite éthylique.

Pour cette raison on doit avoir recours au nitrite amylique du commerce. — En traitant avec ce corps on observe déjà à la température ordinaire le dégagement de l'azote; on ajoute alors un peu de cuivre, précipité d'une solution de sulfate

de cuivre par du zinc pulvérisé, et l'on chauffe au bain-marie.

Le m-xylène-tribromé obtenu ainsi est purifié par distillation à la vapeur d'eau, et recristallisé dans de l'éther ou du benzène, dans lesquels il est bien soluble. Il se présente alors sous la forme de prismes incolores du pt. d. f. 85°.

Analyse:

Trouvé: Br. 69.88.
Calculé pour $C_8H_7Br_3$: Br. 69.96.

b. On prépare le 4-6-dibromo-2 amino-m-xylène suivant les indications de M. Auwers [1]). Nous remarquons seulement que pour la préparation du 4-6-dibromo-m-xylène [2]) on peut remplacer l'iode qui est ajouté pour diriger les atomes de brome dans le noyau, par quelques grains de fer. Si l'on fait agir le brome sur le m-xylène, sans addition de fer ou d'iode, on obtient une grande quantité d'une combinaison, où le brome est introduit dans la chaîne latérale; le produit de la réaction ne se solidifie que partiellement, et on ne peut obtenir le 4-6-dibromo-m-xylène à l'état de pureté qu'après plusieurs recristallisations.

Cependant en ajoutant une petite quantité de fer on obtient facilement un produit pur, qui n'a pas les propriétés desagréables appartenant aux dérivés, substitués dans la chaîne latérale.

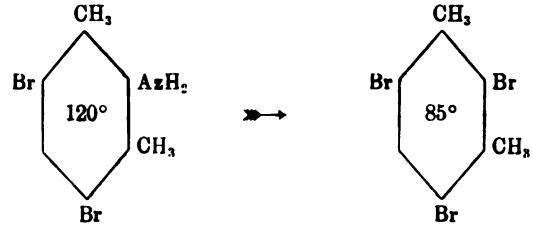
La nitration du produit obtenu fournit le 4-6-dibromo-2-nitro-m-xylène, pt. d. f. 112°. Par réduction de ce corps, il se forme le 4-6-dibromo-2-amino-m-xylène, pt. d. f. 120°. M. Auwers a exécuté la réduction avec un mélange d'acide acétique et de limaille de fer.

Nous avons tâché d'employer pour la réduction l'acide chlorhydrique et l'étain; cependant dans ce cas on obtient comme produit accessoire un corps, contenant un atome de chlore en position para par rapport au groupe AzH_2 et il est donc évident, qu'il faille préférer la réduction avec de l'acide acétique, pour obtenir un corps parfaitement pur.

---

[1]) Ber. 32, 3313.
[2]) Fittig, Ann. 147, 25; 156, 236.

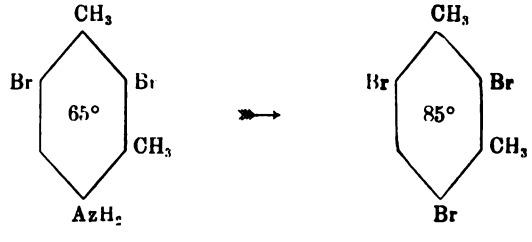
Le 4-6-dibromo-2-amino-m-xylène est diazoté en solution bromhydrique avec la quantité calculée de $NaAzO_2$, et ensuite cette solution est versée dans une solution bouillante de Cu_2Br_2 dans de l'acide bromhydrique, — tout comme dans les cas des dibromo-o-xylidines. Le tribromo-m-xylène qui se forme ainsi est distillé à la vapeur d'eau, et fond à 85°.



c. En ajoutant du brome à l'acétoxylidide-1-3-4 suivant les indications de Genz [1]), on obtient un mélange de mono- et de dibromo-acétoxylidide. On peut éliminer le groupe acétyle, en chauffant avec de l'acide chlorhydrique et en séparant ensuite la mono- et la dibromo-xylidine suivant les indications de ce savant.

Ainsi l'on obtient le 6-bromo-4-amino-m-xylène du pt. d. f. 96° et le 2-6-dibromo-4-amino-m-xylène du pt. d. f. 65°.

Ce dernier corps est transformé suivant la réaction de Sandmeyer en 2-4-6-tribromo-m-xylène du pt. d. f. 85°, qui est purifié par distillation à la vapeur d'eau.



4 a. On peut obtenir le 4-5-6-tribromo-m-xylène en partant du 4-6-dibromo-2-amino-m-xylène. Ce

[1]) Ber. 3, 225. Fries. Ann. der Chem. 346, 128.

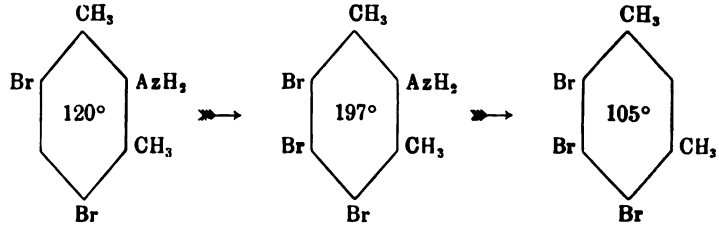
dernier corps fournit par l'action du brome en solution acétique un précipité de 4-5-6-dibromo-2-amino-m-xylène; qui doit être recristallisé dans de l'alcool éthylique pour le débarrasser d'un corps rouge-foncé qui s'est formé simultanément, et qui est presque insoluble dans l'alcool éthylique et dans l'acide acétique glacial. Les cristaux, ainsi obtenus, sont incolores et fondent à 197°.

Analyse:

Trouvé: Br 66.7.
Calculé pour $C_8H_8AzBr_3$: Br 67.

On dissout un gramme de 4-5-6-tribromo-2-amino-m-xylène dans 5 c.c. d'acide sulfurique de 50 %, en chauffant au bain-marie. Ensuite on refroidit et l'on ajoute 400 mgr. de $NaAzO_2$, dissous dans un peu d'eau.

On n'obtient pas une solution claire, cependant une petite quantité de la masse se dissout totalement dans l'eau. — La masse est versée ensuite dans un ballon contenant 100 c.c. d'alcool éthylique bouillant; après avoir fait bouillir encore une demi-heure, on distille l'alcool; le résidu cristallin est ensuite recristallisé dans de l'alcool. Les cristaux obtenus sont incolores; ils fondent à 105°.



Analyse:

Trouvé: Br 70.
Calculé pour $C_8H_7Br_3$: Br 69.96.

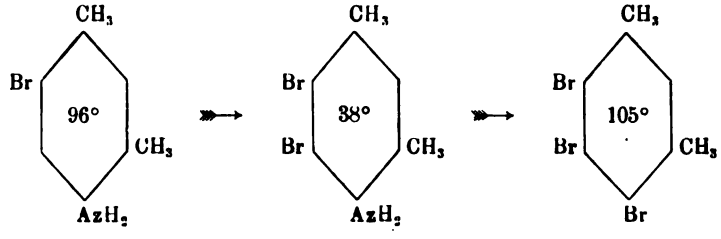
4b. On prépare le 6-bromo-4-amino-m-xylène du pt. d. f. 96° suivant les indications de E. Fischer et Windaus [1]) ou de Nölting, Braun et Thesmar [2]).

---

[1]) Ber. **33**, 1967.
[2]) Ber. **34**, 2242.

Ce corps est dissous dans de l'acide chlorhydrique et traité avec la quantité calculée de brome, également dissous dans de l'acide chlorhydrique. Le brome étant fixé, on essore le précipité, qui est le chlorhydrate de la dibromo-m-xylidine, et on traite ensuite ce corps avec du Na_2CO_3. Il se sépare la 5-6-dibromo-m-xylidine 1-3-4, qui est recristallisée dans de l'alcool éthylique et fond à 38° [1]).

Ce corps est transformé facilement suivant la réaction de Sandmeyer en 4-5-6-tribromo-m-xylène du point de fusion 105°.



Analyse du 5 6-dibromo-4-amino-m-xylène:
Trouvé: Br 57.1;
Calculé pour $C_8H_9AzBr_2$: Br 57.3.

Analyse du 4-5-6-tribromo-m-xylène:
Trouvé: Br 70.2;
Calculé: Br 69.96.

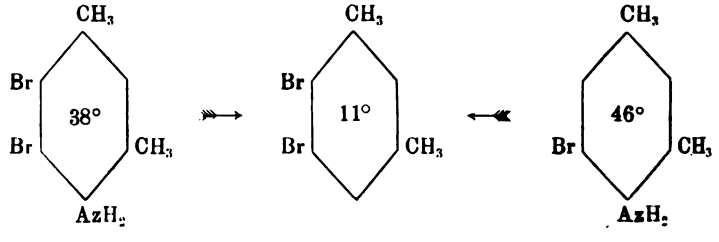
Quoique la constitution du 6-bromo-4-amino-m-xylène, pt. d. f. 96°, et du 5-bromo-4-amino-m-xylène ait été fixée suffisamment par les recherches de Fischer et Windaus [2]), nous avons fait encore les expériences suivantes, qui montrent de nouveau la constitution de ces corps. Le 6-bromo-4-amino-m-xylène du pt. d. f. 96° est transformé sans aucune difficulté suivant la méthode de Sandmeyer, comme il a été décrit déjà ci-dessus pour d'autres cas, en 4-6-dibromo-m-xylène du pt. d. f. 69°. Ce corps a été obtenu aussi en bromurant le m-xylène. Tous les deux corps fournissent par l'action de

[1]) Fries Ann. der Chem. **346**, 168.
[2]) Ber. **33**, 1967.

l'acide nitrique et sulfurique le 4-6-dibromo-2-5-dinitro-m-xylène du pt. d. f. 252°.

Le 5-bromo-4-amino-m-xylène du pt. d. f. 46° est transformé suivant SANDMEYER en 4-5-dibromo m-xylène. Ce corps est un liquide huileux qui est distillé à la vapeur d'eau; le distillatum est épuisé avec de l'éther; après avoir séché la solution éthérique avec des fragments de potasse, on chasse l'éther et on distille le 4-5-dibromo-m-xylène qui bout à 256°; il se solidifie dans un mélange de glace et de chlorure de calcium et fond à 11°. Traité avec de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique, on obtient le 4-5-dibromo-2-6-dinitro-m-xylène du pt. d. f. 193°.

On obtient également le 4-5-dibromo-m-xylène en éliminant le groupe AzH_2 du 5-6-dibromo-4-amino-m-xylène. Le corps est traité avec de l'acide sulfurique et avec du nitrite de sodium. Le produit diazoté est versé dans de l'alcool bouillant, et purifié par distillation à la vapeur d'eau. Le corps obtenu fond à 11° et fournit par l'action d'un mélange des acides nitrique et sulfurique de même le 4-5-dibromo-2-6-dinitrom-xylène du pt d. f. 193°. Ce dérivé fournit, par l'action de l'ammoniaque alcoolique ou de la méthylamine, les mêmes produits de réaction que le 4-5-dibromo-2-6-dinitro-m-xylène, décrit ci-dessus [1]).

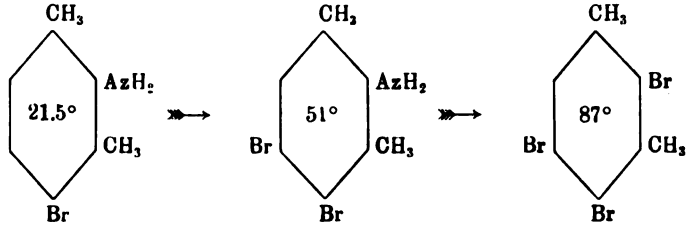


Il faut remarquer encore que dans l'acétoxylidide 1-3-4 il entre par l'action du brome d'abord un atome de brome

[1]) Ce Rec. 25, 169.

à la place 6, et ensuite un autre atome de brome à la place 2; par élimination du groupe acétyle on obtient le 2-6-dibromo-4-amino-m-xylène du pt. d. f. 65°. Cependant, quand on a d'abord éliminé le groupe acétyle du 6-bromo-acétoxylidide, on obtient le 5-6-dibromo-4-amino-m-xylène du pt. d. f. 38°.

5. Le 2-4-5-tribromo-m-xylène fut préparé d'après le schéma suivant:



Le 4-bromo-2-amino-m-xylène fut préparé d'après les indications de M.M. Nölting, Braun et Thesmar [1]). On dissout 1 gr. de ce corps dans 10 c.c. d'acide bromhydrique de 1.40 p. s.; il se dépose le bromhydrate de la bromoxylidine. On refroidit par de la glace et l'on ajoute 800 m.gr. de brome, dissous dans 6 c.c. d'acide bromhydrique; ensuite on chauffe pendant dix minutes au bain-marie; les cristaux qui étaient d'abord rouges sont devenus alors incolores. Ces cristaux sont essorés à la trompe, et traités avec de l'ammoniaque; la solution devient alors jaune; en distillant à la vapeur d'eau on obtient un liquide huileux, qui se solidifie et fond à 51°; ce corps est le 4-5-dibromo-2-amino-m-xylène. La bromuration du 4-bromo-2-amino-m-xylène peut-être exécutée aussi bien dans de l'acide chlorhydrique concentré; cependant il est nécessaire de chauffer au moins pendant dix minutes au bain-marie après avoir ajouté le brome.

Le 4-5-dibromo-2-amino-m-xylène fut transformé en 2-4-5-tribromo-m-xylène suivant la méthode de

---

[1]) Ber. 34, 2261.

Sandmeyer, comme il a été décrit déjà plus haut pour les tribromo-o-xylènes. On peut obtenir ce corps immédiatement du 4-bromo-2-amino-m-xylène, en le bromurant en solution bromhydrique concentrée; après avoir ajouté la quantité suffisante de brome, et chauffé au bain-marie, on refroidit, et l'on dilue par de l'eau. Cette solution, qui contient alors le 4-5-dibromo-2-amino-m-xylène, peut être diazotée immédiatement; elle est versée ensuite dans une solution bouillante de bromure de cuivre dans de l'acide bromhydrique.

On obtient alors après distillation à la vapeur d'eau le 2-4-5-tribromo-m-xylène, sous forme de cristaux incolores du pt. d. f. 87°, qui peuvent être recristallisés dans de l'alcool éthylique.

Analyse du 4-5-dibromo-2-amino-m-xylène:
Trouvé: Br. 57.2.
Calculé pour $C_8H_9AzBr_2$: Br. 57.3.
Analyse du 2-4-5-tribromo-m-xylène:
Trouvé: Br 70.
Calculé pour $C_8H_7Br_3$: Br 69.96.

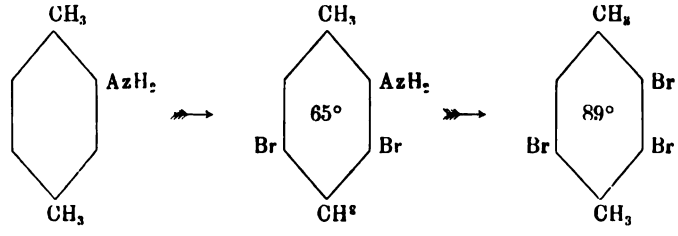
C. *Tribromo-p-xylène.*

6. Pour la préparation de ce dérivé on peut partir de la 1-4-5-xylidine, donnant avec l'acide acétique un acétoxylidide du pt. de f. 139°. En ajoutant à ce dernier corps, dissous dans de l'acide acétique glacial, quatre atomes de brome, on obtient un dibromo-acétoxylidide, fondant à 163°. En faisant bouillir ensuite avec de l'acide chlorhydrique de 28 % pendant quelques heures, il en résulte la dibromo-p-xylidine de Nölting et Kohn [1]), fondant à 65°. On la purifie au moyen de la distillation à la vapeur d'eau. En diazotant ce corps de la manière décrite ci-dessus, et en substituant le groupe AzH_2 par le Br au moyen de la réaction de Sandmeyer, on obtient le tribromo-p-xylène désiré, qui fond à 89°, après purification à la vapeur d'eau.

---

[1]) Ber. 19, 142.

Il est très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'acétone et dans l'alcool froid.

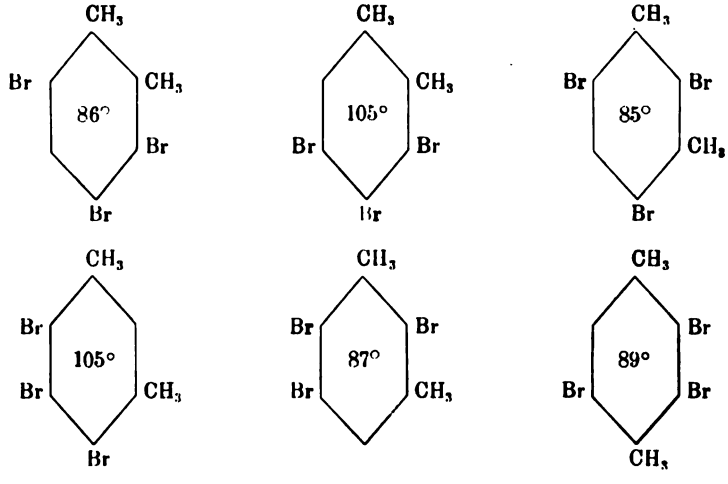


Analyse du tribromo-p-xylène:

Trouvé; 69.97.

Calculé pour $C_8H_7Br_3$: Br. 69.96.

Les six tribromo-xylènes isomères ainsi obtenus sont donc:



Zaandam, Amsterdam, } Juin 1906.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'introduction d'atomes d'halogène dans le noyau benzénique pendant la réduction de corps aromatiques nitrés [1]).

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Il y a quelque temps j'ai cité et communiqué quelque expériences qui montrent, qu'on peut éliminer dans certain cas les atomes d'halogène du noyau benzénique pendant la réduction de corps aromatiques nitrés [2]).

Or, M. PINNOW [3]) a cité un assez grand nombre de cas, dans lesquels on voit un phénomène contraire, à savoir l'introduction d'atomes d'halogène dans le noyau pendant la réduction de corps aromatiques nitrés. Pour la littérature je peux renvoyer à la communication de M. PINNOW, à laquelle il faut ajouter surtout les expériences faites par KOCK [4]). Récemment M. HOLLEMAN [5]) a mentionné la formation d'un

[1]) Voir la communication dans l'Académie des sciences d'Amsterdam du 27 Janvier 1906.

[2]) Ce Rec. **24**, 320.

[3]) Journ. für prakt. Chem. (2) **63**, 352, (1901).

[4]) Ber. **20**, 1567. EDLER. Ber. **18**, 630.

[5]) Ce Rec. **25**, 185.

dérivé chloré pendant la réduction du m.-nitrobromobenzène, et M. Böeseken m'a communiqué par lettre, que l'o.-chloronitrobenzène fournit par réduction avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique une quantité notable de o.-p.-dichloraniline comme produit accessoire, et qu'aussi l'orthobromonitrobenzène donne ainsi l'o.-bromo p.-chloraniline, tandis que par réduction avec de l'étain et de l'acide bromhydrique on obtient l'o.-p.-dibromaniline comme produit accessoire.

Tous ces cas prouvent suffisamment que la réduction décrite ne fournit pas de corps amidés purs, et M. Pinnow a donc cherché à trouver les conditions, dans lesquelles la réaction secondaire sus nommée serait prévenue autant que possible.

Autrefois on a tâché d'expliquer ces phénomènes de différentes manières [1]), ainsi p. e. Hübner [2]) a supposé que l'acide chlorhydrique est oxydé partiellement par le corps nitré et que le chlore formé agit sur le dérivé amidé; Beilstein et Kühlberg [3]) supposent que le chlore est introduit par l'action du chlorure d'étain, tandis que Kock [4]) fait la même supposition pour le chlorure de zinc.

Or nous savons maintenant que pendant la réduction du nitrobenzène en aniline des produits intermédiaires se présentent; la formation de la chloraniline peut être expliquée de la manière suivante [5]):

$$C_6 H_5 . Az O_2 + 4 H = C_6 H_5 . Az H O H + H_2 O.$$
$$C_6 H_5 . Az H O H + H Cl = C_6 H_5 . Az H Cl + H_2 O.$$
$$C_6 H_5 . Az H Cl \rightsquigarrow Cl C_6 H_4 . Az H_2 \text{ (o. + p.)}$$

Il a été démontré par M. Bamberger [6]) que la phényl-

---

[1]) Ann. der Chemie **188**, 17.

[2]) Ber. **8**, 872.

[3]) Ann. der Chem. **156**, 81.

[4]) Ber. **20**, 1567.

[5]) Löb. Die Electrochemie der Organischen Verbindungen, p. 166 3e Auflage (1905).

[6]) Ber. **28**, 251. Bamberger et Lagutt, Ber. **31**, 1504.

hydroxylamine est formée comme produit intermédiaire pendant la réduction du nitrobenzène, et ce savant a prouvé aussi qu'en faisant bouillir la phényl-hydroxylamine avec de l'acide chlorhydrique on obtient l'o.- et la p.-chloraniline.

M. Löb [1]) a trouvé, que l'o- et la p-chloraniline sont formées de même pendant la réduction électrolytique du nitrobenzène en solution chlorhydrique alcoolique.

Le but des expériences que j'ai faites était d'exécuter la réduction d'une telle manière, que la quantité des derivés amidohalogénés qui se forme soit aussi grande que possible.

Il était donc nécessaire pour cela que la phénylhydroxylamine qui se forme comme produit intermédiaire ne fût pas réduite immédiatement en aniline, mais que ce corps fût transformé par l'action de l'acide chlorhydrique en phénylchloramine et ensuite en chloraniline.

Or, on ne sait que peu de chose de la transformation intramoléculaire de la phénylchloramine en o- et p.-chloraniline, la phénylchloramine étant un corps instable; cependant la transformation de la chlor-acétanilide en p.-chlor-acétanilide a été étudiée de plus près [2]). Il a été prouvé que cette réaction est accélérée par l'élévation de la température et par l'addition d'acide chlorhydrique. L'analogie de la chlor-acétanilide et de la phénylchloramine fait présumer, que ce dernier corps sera aussi transformé plus vite en o.- et p.-chloraniline par l'élévation de la température et l'addition d'acide chlorhydrique.

Il faut donc pour obtenir la chlor-aniline au lieu d'aniline pendant la réduction du nitrobenzène avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique les conditions suivantes:

1°. réduction lente, ou addition de l'étain par petites portions pour ne pas transformer directement la phénylhydroxylamine en aniline.

---

[1]) Ber. **29**, 1896.

[2]) Bender, Ber. **19**, 2273. Blanksma, Ce Rec. **21**, 366; **22**, 290.

2°. excès d'acide chlorhydrique pour convertir rapidement la phénylhydroxylamine en chloraniline.

3°. La réaction devra avoir lieu à la température d'ébullition, parce que l'élévation de la température accélère cette conversion.

Nitrobenzène. Kock [1]) a prouvé, qu'en réduisant le nitrobenzène avec de la poudre ou de la tournure de zinc et de l'acide chlorhydrique, on obtient la p.-chlor-aniline comme produit accessoire.

J'ai exécuté la réduction du nitrobenzène avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique comme suit.

Dix grammes de nitrobenzène sont dissous dans 100 c.c. d'alcool éthylique de 96 %, auquel on ajoute 200 c.c. d'acide chlorhydrique de 25 % On fait bouillir la solution sur une flamme nue, tandis qu'on ajoute 15 gr. de tournure d'étain par le réfrigérant ascendant. Chaque fois qu'on a ajouté une petite portion d'étain, on chauffe jusqu'à ce que le tout soit dissout, avant d'ajouter une nouvelle quantité.

Enfin on chasse l'alcool et le nitrobenzène inaltéré par distillation à la vapeur d'eau; le résidu est rendu alcalin et l'aniline et les chlor-anilines sont distillées ensuite avec de la vapeur d'eau. On obtient ainsi 6.5 gr. d'une huile qui distille de 182°—225°, le résidu se solidifie dans le ballon distillatoire et fond à 70°; c'est de la p.-chlor-aniline.

L'huile est un mélange d'aniline et d'o.- et de p.-chloraniline; je le prouvai en la traitant avec de l'anhydride acétique et en séparant les dérivés acétylés par recristallisation [2]).

En déterminant la quantité de chlore suivant Carius il fut trouvé que le mélange contient 55 % de chlor-aniline et 45 % d'aniline.

Kock mentionne que la réduction du nitrobenzène avec

---

[1]) L. c.

[2]) Voir Beilstein et Kurbatow. Ann. der Chem. 176, 27.

du chlorure stanneux fournit de l'aniline pure, tandis que FLÜRSCHEIM [1]) indique la formation de p. chloraniline pendant cette réduction.

En répétant cette expérience, j'ai dissous 10 c.c. de nitrobenzène dans 100 c.c. d'alcool éthylique de 96 % et 200 c.c. d'acide chlorhydrique de 25 %. On fait bouillir la solution et l'on ajoute 65 gr. de chlorure d'étain par petites portions. Ensuite on opère comme il a été décrit ci-dessus.

Trouvé 53 % de chloraniline et 47 % d'aniline.

La réduction du nitrobenzène avec de l'acide bromhydrique et de l'étain fournit l'o.- et la p.-bromaniline comme produits accessoires.

On dissout 10 c.c. de nitrobenzène dans 100 c.c. d'alcool éthylique et l'on ajoute 150 c.c. d'acide bromhydrique de 25 % et ensuite 15 gr. d'étain par petites portions. Pendant la réaction la solution se trouble et dépose un précipité blanc. En traitant la masse comme il a été décrit ci-dessus on obtient 5.26 gr. d'une huile qui contient 75 % d'aniline et 25 % d'o- et de p.-bromaniline.

Nitrosobenzène. Le nitrosobenzène fut traité tout comme le nitrobenzène avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain ou du chlorure stanneux. La première expérience a donné une huile contenant 33 % de chloraniline, la seconde en a donné 38 %.

On voit donc que pendant la réduction du nitrosobenzène la phénylhydroxylamine [2]) se forme aussi comme produit intermédiaire.

o.-Nitrotoluène. BEILSTEIN et KÜHLBERG [3]) ont constaté déjà que l'orthonitrotoluène fournit par la réduction avec

---

[1]) Journ. für. prakt. Chem. (2), **71**, 524 (1905).

[2]) M. H. GOLDSCHMIDT prétend que les corps nitrosés sont réduits avec une vitesse infiniment grande (Zeitschrift Phys. Chem. **48**, 435, (1905).

[3]) Ann. der Chem. **156**, 81. Voir aussi HOLLEMAN et JUNGIUS, Chem. Weekblad II, 553.

de l'étain et de l'acide chlorhydrique une chloro-o-toluidine comme produit accessoire.

Ils n'ont pas déterminé la position du chlore dans ce corps. En répétant l'expérience j'ai agi tout comme dans le cas du nitrobenzène et obtenu un mélange d'o-toluidine et de chloro-o-toluidine, bouillant de 195°—242°. La fraction bouillant de 235°—242° est traitée avec de l'anhydride acétique. On obtient alors la 5-chlor-acéttoluide, pt. d. f. 140°, qui est transformée par l'action de l'acide nitrique de 1.52 en 3-nitro-5-chlor-acéttoluide, pt. d. f. 187°; on en conclut que le chlore est entré en position para par rapport au groupe AzH_2.

Sans doute il s'est formé aussi une petite quantité de 3-chlor-o-toluidine, cependant la quantité de chlore qui est introduite en para est prépondérante.

L'analyse de l'huile a donné 25.6 % de chlor-o-toluidine; la réduction avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure stanneux a donné une huile contenant 44 % de chloro-toluidine.

La réduction de l'o-nitrotoluène avec de l'acide bromhydrique et de l'étain fournit la 5-bromo-o-toluidine comme produit accessoire [le dérivé acétylé fond à 155°; il est transformé par nitration en 3-nitro-5-brom-acét-o-toluide, pt. d. f. 205°]; il s'en suit que le brome aussi est introduit à la place para par rapport au groupe AzH_2.

m-Nitrotoluène. Kock [1]) a obtenu par réduction du m-nitrotoluène avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain le 6-chloro-3-amino-toluène, pt. d. f. 84°. En répétant cette expérience j'ai pu confirmer cette observation. Le rendement de chloro-m-toluidine était de 13.5 % par réduction avec de l'étain, et de 26 % en employant le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique comme agent réducteur.

p-Nitrotoluène. Ce corps fournit comme produit accessoire le 3-chloro 4-aminotoluène; le chlore se rend à la place ortho par rapport au groupe AzH_2.

---

[1]) l. c.

Rendement 17.2% de chlorotoluidine avec de l'étain.
„ 27% „ „ avec du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique.

Par les recherches de Réverdin et Ekhard [1]) nous savons que l'o-nitroanisol a fourni le 5-chloro-2-amino-anisol; le p-nitranisol donne ainsi le 3-chloro-4-amino-anisol, tandis que, suivant les indications de Kock, le m-nitranisol donne une m-anisidine pure, exempte de chlore, ce qui est d'accord avec les expériences de Schlieper [2]) qui a prouvé qu'on est à même d'éliminer les atomes de brome du bromo-m-nitranisol et du bromo-m-nitrophénol.

Dans la réduction des nitrotoluènes les résultats suivants sont donc obtenus:

réduction	ortho-	méta-	para-nitrotoluène
par $Sn + HCl$	25.6%	13.5%	17.2% de chlorotoluidine.
„ $SnCl_2 + HCl$	44%	26%	27%

La réduction avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique fournit la moindre quantité de dérivés chlorés, tandis que le groupe CH_3 en position méta semble aussi empêcher ou diminuer la formation de dérivés chlorés (voir ce Rec. 24, p. 323 où il a été démontré que les atomes de brome peuvent être éliminés de la 2-4-6-tribromo-m-toluidine par réduction avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique).

Resumé. Un grand nombre de corps aromatiques nitrés (p. e. le nitrobenzène, l'o-m- et le p-nitrotoluène, le nitroxylène, le nitropseudocumène, l'o- et le p-nitroanisol, l'o-m- et le p-chloro- ou bromonitrobenzène, etc.) fournissent pendant la réduction avec de l'acide chlorhydrique (bromhydrique) et de l'étain (du chlorure stanneux ou du zinc) comme produits accessoires des dérivés amidés, dans lesquels un atome d'halogène a été introduit.

La naissance de ces corps doit être attribuée à la formation intermédiaire d'aryl-hydroxylamines, qui sont trans-

---

[1]) Ber. **32**, 2624. Herold, Ber. **15**, 1685.
[2]) Ber. **25**, 552; **26**, 2465.

formées par l'action de l'acide chlorhydrique (bromhydrique) en dérivés amidohalogénés.

Attendu que pendant la réduction de tous les corps aromatiques nitrés il se forme des dérivés de l'hydroxylamine comme produits intermèdiaires, on trouvera ordinairement après la réduction avec de l'étain (etc.) et de l'acide chlorhydrique à côté des dérivés amidés aussi les combinaisons halogénées contenant les atomes d'halogène en position o- ou p- par rapport au groupe AzH_2. La quantité de ces produits dépendra des conditions de la réduction; dans quelques cas on ne trouvera pas de dérivés halogénés; il arrive même quelquefois que les atomes d'halogène sont éliminés pendant la réduction [1]).

Amsterdam, Octobre 1906.

---

[1]) Ce Rec. 24, 320.

Préparation de l'hexanitro-dixylylamine symétrique,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Lors de l'étude de la nitration du 5-nitro-m-xylène j'ai préparé le 4.5-dibromo-m-xylène en partant du 5-bromo-4-amino-m-xylène qui m'a servi pour fixer la constitution des trinitro-m-xylènes [1]).

La constitution du 5-bromo-4-amino-m-xylène a été prouvée par FISCHER et WINDAUS [2]) par élimination du groupe AzH_2 et transformation du 5-bromo-m-xylène en acide mésitylénique, tandis que NÖLTING, BRAUN et THESMAR [3]) ont fixé la constitution de ce corps d'une autre manière.

Or, on peut démontrer encore facilement de la manière suivante que dans le 5-bromo-4-amino-m-xylène le brome se trouve à la place 5. Ayant éliminé le groupe AzH_2 de ce corps suivant les indications de FISCHER et WINDAUS, le bromo-m-xylène obtenu, bouillant à 204°, est nitré par chauffage au bain-marie pendant une heure avec un mélange d'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique. Il se forme bientôt des cristaux incolores. En versant le tout dans l'eau et en recristallisant dans de l'alcool éthylique le dépôt qui se forme, on obtient des cristaux incolores, pt. d. f. 224°, qui sont peu solubles dans l'alcool éthylique.

---

[1]) Ce Rec. 25, 174.

[2]) Ber. 33, 1973.

[3]) Ber. 34, 2262.

Le corps obtenu est le 5-bromo-2-4-6-trinitro-m-xylène.

Analyse: 0.1356 gr. ont donné 78.8 mgr. d'AgBr.
Trouvé: Br. 24.5.
Calculé pour $C_8H_6O_6Az_3Br$.: Br. 25.—

Dans cette combinaison le brome peut être remplacé par d'autres groupes; ainsi l'on obtient, par chauffage avec de l'ammoniaque alcoolique pendant deux heures à 130° dans un tube scellé, la 2-4-6-trinitroxylidine symétrique, pt. d. f. 206°, qui a été obtenue aussi par l'action de l'ammoniaque sur le 5-chloro-2-4-6-trinitro-m-xylène [1]).

Par le chauffage avec de la méthylamine en solution alcoolique on obtient le 5-méthylamino-2-4-6-trinitro-m-xylène, pt. d. f. 165°, qui fournit par l'action de l'acide nitrique le 5-méthyl-nitramino-2-4-6 trinitro-m-xylène, pt. d. f. 181° [2]). On voit donc par ces réactions que l'atome de brome se trouve à la place 5.

Ayant donc prouvé que le 5-bromo-2-4-6-trinitro-m-xylène contient un atome de brome mobile, j'ai chauffé deux grammes de ce corps avec deux grammes de m-xylidine symétrique dans 20 c.c. d'alcool éthylique pendant trois heures à 150°—160°. Après refroidissement le tube contient des cristaux jaune d'or, peu solubles dans l'alcool, qui fondent à 209°, et qui sont la 3'-5'-3-5-tétraméthyl-2-4-6-trinitrodiphénylamine.

Analyse: 0.136 gr. ont donné 17.7 c.c. d'Az à 14° et 745 m.m.
Trouvé: Az 15.—.
Calculé pour $C_{16}H_{16}O_6Az_4$: Az 15.5.

Un gramme de ce corps fut chauffé pendant cinq minutes au bain-marie dans 10 c.c. d'acide nitrique de 1.52. Après le refroidissement la solution fut versée dans l'eau, et le précipité fut recristallisé dans de l'acide acétique glacial; on obtint alors de très beaux cristaux jaunes, pt. d. f. 222°. Recristallisés dans du chloroforme ils forment des cristaux luisants, qui devien-

---

[1]) Klages et Knoevenagel, Ber. 28, 2047.
[2]) Ce Rec. 21, 331.

nent mats à l'air en perdant une molécule du chloroforme avec lequel ils se cristallisent.

La nitration peut être exécutée aussi facilement avec un mélange d'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique.

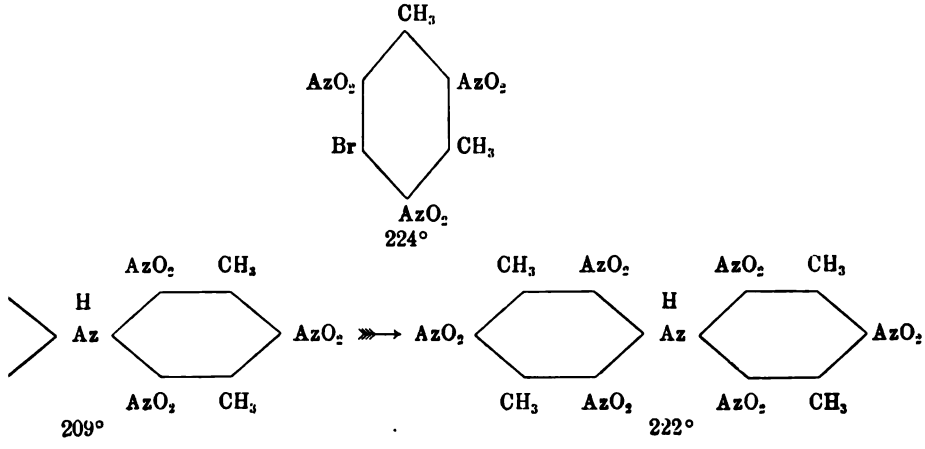
Le corps obtenu est la hexanitro-dixylylamine symétrique.

Analyse: 0.1544 gr. ont donne 26.5 c.c. d'Az à 16° et 766 m.m.

Trouvé: Az 20.1.

Calculé pour $C_{16}H_{13}O_{12}Az_7$: Az 19.8.

Le corps a donc été préparé selon le schéma suivant:



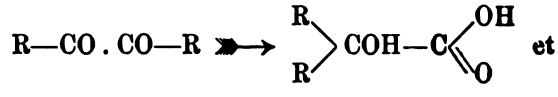
Sur les transpositions atomiques intramoléculaires.

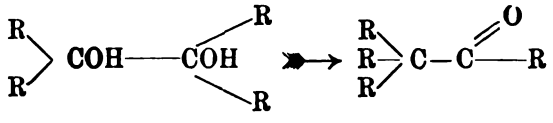
(*Quatrième Mémoire*).

PAR *M.* P. J. MONTAGNE.

Transposition atomique intramoléculaire chez les oximes aromatiques (migration selon M. Beckmann.)

Dans mes mémoires précédents [1]) sur les transpositions atomiques intramoléculaires dans les dicétones aromatiques α et dans les glycols aromatiques α, j'ai démontré que dans ces deux classes de corps, le groupe phényle transporté est lié par le même atome de carbone avant et après la transformation en α-oxyacides respectivement en aldéhydes:





Ma conclusion était que l'admission de produits intermédiaires pour expliquer cette transposition atomique intramoléculaire n'est pas acceptable.

Présentement je me suis posé la même question concernant un troisième groupe de corps, c. à. d. pour les oximes aroma-

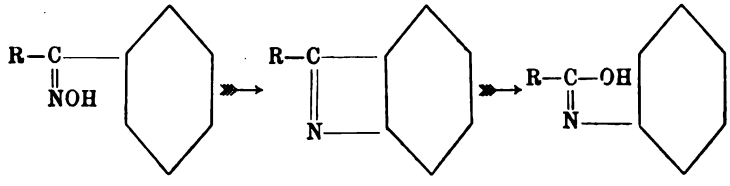
---

[1]) Rec. XXI p. 6 et 30; XXIV p. 105.

tiques. Sous l'influence de différents agents ces corps subissent une transposition atomique telle, que le groupe phényle et le groupe OH changent de place (migration selon M. Beckmann):

$$R-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-C_6H_5 \rightsquigarrow R-\underset{\underset{N-C_6H_5}{\|}}{C}-OH \rightsquigarrow R-\underset{\underset{NH-C_6H_5}{|}}{C}=O$$

L'on pourrait être enclin à expliquer de même cette transformation par l'admission de produits intermédiaires, c. à. d. par enlèvement et par fixation d'eau: p. e.



alors le groupe phényle serait attaché après la réaction par un autre atome de carbone qu'avant [1]). Les résultats de mes recherches communiqués dans mes précédents

---

[1]) Quant aux tentatives faites peur l'expliquer, celles qui avaient été publiées avant 1903, ont été recueillies par M. Stieglitz (Am. chem. Journ. 29, p. 49;) après M. Nef, (Ann. de Liebig, 318, p. 228) donne:

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\right)_2\overset{Cl\ H}{C}=AzOH \text{ ou } \left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\right)_2 C=\overset{Cl\ H}{\wedge}AzOH =$$

$$=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-\overset{Cl}{\underset{H}{C}}-\underset{H}{AzOH}+\overset{|}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2=(CH_3)_2CH-\overset{Cl}{CH}-Az<\begin{matrix}OH\\CH\end{matrix}(CH_3)_2=$$

$$=(CH_3)_2CH-\overset{Cl}{C}=AzCH(CH_3)_2+H_2O=(CH_3)_2CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-AzHCH(CH_3)_2+HCl$$

M. Sluiter (Rec. 24 p. 374) donne:

$$R-\underset{\underset{NOH+XH}{\|}}{C}-R' \xrightarrow{\text{rapide}} R-\underset{\underset{NX+H_2O}{\|}}{C}-R' \quad \Big| \quad R-\underset{\underset{NX}{\|}}{C}-R' \xrightarrow{\text{lent}} R-\underset{\underset{NR'}{\|}}{C}X \quad \Big|$$

$$\underset{\underset{NR'+H_2O}{\|}}{RCX} \xrightarrow{\text{rapide}} \underset{\underset{NHR'+HX.}{|}}{RC=O}$$

mémoires sur les transpositions atomiques intramoléculaires me permettent de répondre à cette question.

J'ai démontré que les deux atomes de chlore de la dichlorobenzophénone, obtenue du chlorure de 4. chlorobenzoyle et du benzène monochloré à l'aide de chlorure d'aluminium se trouvent en position para.

Dans le temps, M. Dittrich en a préparé l'oxime; après avoir effectué la migration selon M. Beckmann, il obtint le chloranilide chlorobenzoïque, dont la scission donna l'acide p-chlorobenzoïque et la p-chloraniline. Les atomes de chlore dans ce chloranilidechlorobenzoïque se trouvent donc tous les deux en position para.

Lorsque le 4.4′ dichlorobenzophénonoxime se transforme en chloranilidechlorobenzoïque la position de l'atome de chlore dans le[1] groupe phényle reste donc la même avant et après la migration; un produit intermédiaire de l'espèce de celui qu'on a nommé ci-dessus est impossible.

Ce résultat est donc entièrement conforme à ceux qui ont été obtenus dans les cas précédents.

Deventer, Sept. 1906.

Laboratoire de chimie de l'école moyenne.

---

[1]) Ann. de Liebig, 264 p. 177.

Sur les transpositions atomiques intramoléculaires,

(*Cinquième Mémoire*).

PAR *M.* P. J. MONTAGNE.

Transformation de la 4.4'.4''.4'''. tétrachlorobenzopinacoline en s-4.4'.4''.4'''. tétrachlorotétraphényléthane.

Introduction.

M. M. THÖRNER et ZINCKE [1]) ont démontré, il y a quelque temps, que la β. benzopinacoline se transforme en s-tétraphényléthane par la réduction avec l'acide iodhydrique et le phosphore:

$$(C_6H_5)_3C-CO-C_6H_5 \rightrightarrows (C_6H_5)_2CH-CH(C_6H_5)_2.$$

Voici donc une transposition atomique intramoléculaire; un groupe phénylique passe d'un atome de C à un autre. M. M. KLINGER et LONNES [2]) tâchent d'expliquer cette transposition atomique par la suivante série de réactions:

$$(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5 \xrightarrow{+H_2} (C_6H_5)_3C.CH(OH).C_6H_5 \rightrightarrows$$
$$\xrightarrow{-H_2O} (C_6H_5)_2\underset{\underset{C_6H_4}{\vee}}{C}-CH.C_6H_5 \xrightarrow{+H_2} (C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2.$$

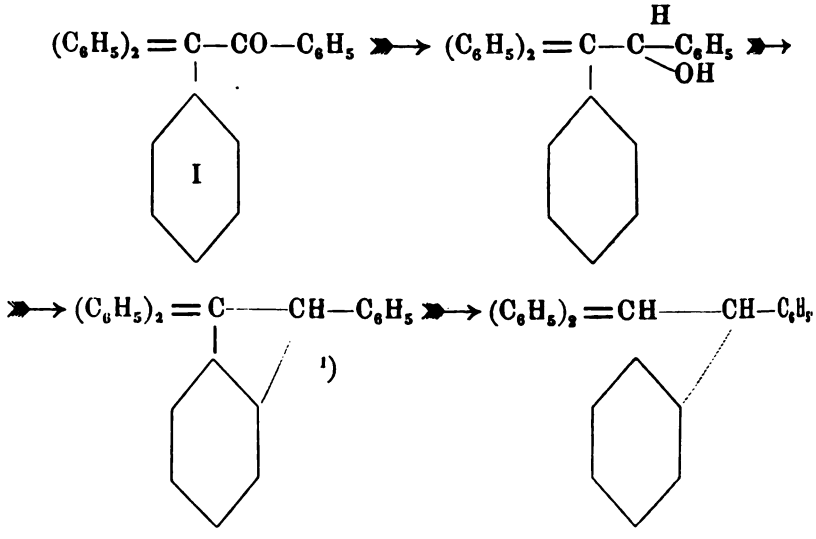
---

[1]) Ber. 11, p. 67.

[2]) Ber. 29, p. 2160.

L'acide iodhydrique concentré fonctionne donc ici comme agent réducteur, mais il produit aussi une déshydratation.

En développant la formule de constitution du groupe phénylique, qui passe, le schéma suivant se présente:



Ce schéma prouve, qu'il suit de l'exposé de M. M. Klinger et Lonnes, qu'après la migration le noyau est attaché par un autre de ses atomes de C qu'auparavant.

Les résultats, obtenus dans mes recherches précédentes sur les transpositions atomiques intramoléculaires, me firent douter de la probabilité de cet exposé. Dans tous les cas examinés le groupe phénylique se trouvait chaque fois lié par le même atome de C avant et après la migration, et par analogie la même chose me parut admissible dans ce cas-ci. Cette supposition se trouvant juste, l'exposé de M. M. Klinger et Lonnes n'est pas exact, puisqu'une transposition directe serait évidente.

Afin d'en obtenir la certitude, j'ai répété la réduction

---

[1]) M. M. Klinger et Lonnes n'indiquent pas lequel des atomes d'hydrogène du noyau I se combine avec le groupe OH.

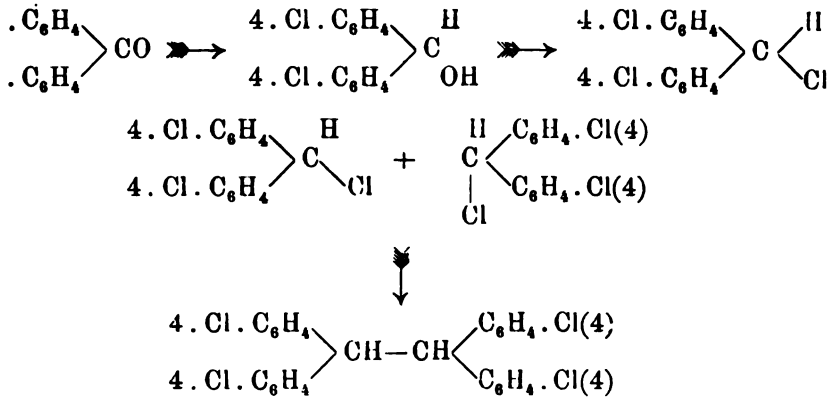
avec un dérivé de la benzopinacoline, la 4.4′4″4‴ tétrachlorobenzopinacoline [1]).

Dans la réduction de cette 4.4′4″4‴ tétrachlorobenzopinacoline par l'acide iodhydrique et le phosphore, se forment deux produits, dont l'un est le 4.4′4″4‴ tétrachlorotétraphényléthane.

La place des atomes de chlore dans ce composé se reconnaissait:

1° par le produit d'oxydation: dans l'oxydation par l'acide chromique il se forme plus d'une molécule de 4.4′ dichlorobenzophénone.

2° par l'identité avec le 4.4′4″4‴ tétrachlorotétraphényléthane, obtenu de la manière suivante:



Ceci fait voir aussi, que le produit de réduction n'est point un dérivé d'éthylène ou quelque autre produit non-saturé. (Il était impossible d'obtenir la certitude de ce fait par l'analyse, puisque la présence de deux atomes d'hydrogène de moins ou de plus n'occasionne qu'une différence insignifiante dans le pourcentage de la composition [2]); voir la partie expérimentale.

---

[1]) Ce Rec. 24, p. 118.

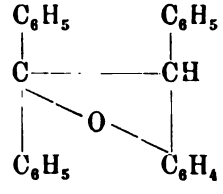
[2]) La possibilité s'offrait cependant, que la réduction eût consisté seulement dans l'enlèvement de l'oxygène, ce qui se passe quelquefois dans la réduction par l'acide iodhydrique et le phosphore. Voir M.M.

Puisque l'atome de chlore n'a donc pas changé de position relative par la migration du noyau qui le contient il faut bien que celui-ci soit lié par le même atome de carbone avant et après son déplacement.

L'admission d'un produit intermédiaire, comme M.M. Klinger et Lonnes en proposent un, est donc impossible.

Le résultat obtenu ainsi est donc entièrement d'accord avec ceux qui ont été obtenus jusqu'ici, et avec les conclusions que j'en ai tirées. Aussi bien que dans les cas précédents, il faut accepter ici une transposition atomique intramoléculaire.

M. Wertheimer [1]) suppose, qu'il faut attribuer à la β. benzopinacoline une formule comme celle-ci:



Il me semble, que l'adoption de cette formule offre encore plus de difficultés, que celle qui est acceptée ordinairement. La formule $(C_6H_5)_3C-CO-C_6H_5$ a contre elle de faire supposer quelques réactions que le produit ne montre guère (par exemple une réduction, la formation d'oxime, des hydrazones, etc.); celle qui est donnée par M. Wertheimer a contre elle, de ne pas expliquer quelques réactions montrées par le produit. Le dédoublement par ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique par exemple

---

Werner et Grob. Ber. 37. p. 2889. Aussi les produits non saturés ne sont quelquefois pas réduits par l'acide iodhydrique et le phosphore. Voir M. Biltz, Ann. de Liebig 296, p. 234.

[1]) Mon. für. Chem. 26, p. 1536.

est totalement inexplicable par cette formule, son adoption annonçant un corps phénolique. Aussi la formation du triphénylecarbinol par oxydation ne peut être expliquée.

Donc puisque cette formule ne s'accorde pas avec les réactions de la substance on ne peut s'en servir comme formule de constitution, ce qu'on ne peut pas dire de la première formule (cétonique). Or il arrive souvent qu'en se fondant sur une formule on s'attend à trouver certaines propriétés qu'on en a déduites par analogie, mais que la substance, à laquelle on attribue cette formule, ne possède pas; dans quelques cas on a trouvé une explication (difficulté stérique); dans d'autres une explication n'a pas encore été donnée (p. e. le tétraphényléthylène ne se combine pas au brome par addition); peut-être que dans ce cas aussi une difficulté d'ordre stérique peut jouer un rôle.

La partie expérimentale contient:

1. 4.4′ dichlorobenzophénone et 2.4′ dichlorobenzophénone.
2. 4.4′ dichlorodiphényl-dichlorométhane.
3. 4.4′ dichlorodiphénylméthane.
4. 4.4′4″4‴ tétrachlorobenzopinacone.
5. 4.4′4″4‴ tétrachlorobenzopinacoline.
6. Réduction de la 4.4′4″4‴ tétrachlorobenzopinacoline.
7. 4.4′ dichlorodiphénylchlorométhane.
8. s-4.4′4″4‴ tétrachlorotétraphényléthane.
9. Benzhydrol.
10. Diphénylchlorométhane.
11. Diphénylbromométhane.
12. s-Tétraphényléthane.
13. Tétranitrotétraphényléthane.
14. Tétraminotétraphényléthane.

Partie expérimentale.

1. 4.4′*dichlorobenzophénone et* 2.4′*dichlorobenzophénone.*

Dans une communication précédente [1], j'ai donné une description de la formation de la 4.4′ dichlorobenzophénone par le chlorure de p chlorobenzoyle, le benzène chloré et le chlorure d'aluminium. A présent je suis en état d'ajouter ce qui suit: En premier lieu j'ai remarqué, que la réussite de la réaction dépend de la lumière. Lorsque la réaction s'opère dans un laboratoire obscur, le procès n'avance que très lentement, et le rendement est mauvais. La réaction se fait beaucoup mieux en pleine lumière du jour; de cette façon le rendement de 75—80 % (loc. cit.) fut obtenu. Cependant la réaction réussit le mieux à la lumière solaire; la réaction se fait très vitement (le dégagement de gaz chlorhydrique a lieu même sans que le mélange soit chauffé) et le rendement est au-dessus de 90 %.

Le dégagement de gaz chlorhydrique terminé, il se formait, après le refroidissement, d'épais cristaux d'une longueur d'un centimètre et au delà. Ces cristaux, quelquefois bien formés, étaient probablement une combinaison de la 4.4′ dichlorobenzophénone et du chlorure d'aluminium. Voir Boeseken, ce Rec. 24 p. 13.

En second lieu j'ai remarqué, qu'il se trouvait encore un autre produit dans la liqueur mère alcoolique, obtenue par la recristallisation de la 4.4′dichlorobenzophénone brute. Lorsque la plus grande partie de l'alcool fut distillé, il en cristallisait outre les petites plaques de la 4.4′dichloro-

---

[1]) Ce Rec. XXI, p. 25.

benzophénone, un autre produit en petites aiguilles. En les lavant avec de l'alcool, elles peuvent être débarrassées pour la plus grande partie des plaques. En répétant plusieurs fois la recristallisation des aiguilles obtenues, et en concentrant les liqueurs mères, on obtint à la fin, une séparation assez complète. Le produit obtenu ainsi se cristallise dans l'alcool fort en courtes aiguilles, dans l'alcool faible en longues aiguilles. Le point de fusion de ce produit est 66°. C'est donc à peu près le point de fusion de la dichlorobenzophénone (pt. d. fus. 66°.5—67°) obtenue par M. M. Norris et Twieg [1]) avec le chlorure d'o-chlorobenzoyle, le benzène chloré et le chlorure d'aluminium. Ces auteurs croient qu'il est probable que ce soit la 2.4'dichlorobenzophénone.

Afin de pouvoir comparer ces produits j'ai préparé la dichlorobenzophénone de l'o-chlorobenzoyle, le benzène chloré et le chlorure d'aluminium. La dichlorobenzophénone obtenue fondit à 66°, un mélange des deux dichlorobenzophénones fondit de même à 66°.

Pour mieux établir l'identité M. Jaeger, à ma demande, a fait l'examen cristallographique de ces deux produits. Lui aussi trouve, qu'ils sont absolument identiques. Voici ce que M. Jaeger écrit:

A la demande de M. Montagne j'ai fait l'examen cristallographique de deux dichlorobenzophénones. Les deux produits, obtenus de différentes manières, sont entièrement identiques. Ils ne diffèrent que par l'aspect et les formes de combinaison; leur symétrie et les angles sont pourtant tout à fait les mêmes, de sorte qu'ils ont les mêmes paramètres de structure moléculaire.

La description cristallographique est donnée ci-dessous. Recristallisés dans l'alcool, les deux produits, qui ont pour point de fusion 66°, ont l'aspect de la figure 1.

---

[1]) Am. chem. journ. 30 p. 397.

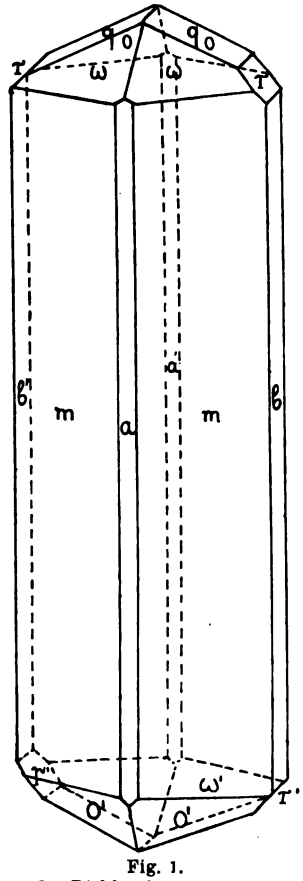


Fig. 1.
2.4'-Dichlorobenzophénone.

La symétrie est monoclinique-prismatique; les paramètres, calculés des angles indiqués, sont:

$$a : b : c = 0{,}5139 : 1 : 0{,}4654$$
$$\beta = 81^\circ\ 21'$$

Formes observées:

$m = \{110\}$, large, bien luisante;
$b = \{010\}$, un peu plus étroite, mais très luisante, ainsi que:
$r = \{021\}$, petite,
$q = \{011\}$, bien développée,
$w = \{111\}$,
$o = \{\bar{1}11\}$; la forme o a les facettes plus grandes que w; enfin:
$a = \{100\}$, très étroite, et ne donnant que de faibles reflets du signal; souvent elle est tout à fait absente.

Ci-dessous on donne les nombres goniométriques:

	mesurés [1] produit obtenu par le chlorure d'o-chloro benzoyle	mesurés [1] produit obtenu par le chlorure de p.-chlorobenzoyle	calculés
$*b : q$	$= (010) : (011) = 65^\circ\ 16\frac{1}{2}'$	$65^\circ\ 18\frac{1}{2}'$	—
$*b : m$	$= (010) : (110) = 63^\circ\ 4\frac{3}{4}'$	$63^\circ\ 3\frac{1}{4}'$	—
$*o : q$	$= (\bar{1}11) : (011) = 42^\circ\ 47\frac{1}{4}'$	$42^\circ\ 42'$	—
$w : q$	$= (111) : (011) = 36^\circ\ 19\frac{1}{4}'$	—	$36^\circ\ 14'$
$w : a$	$= (111) : (100) = 45^\circ\ 56\frac{1}{2}'$	—	$45^\circ\ 55'$
$o : a$	$= (111) : (\bar{1}00) = 55^\circ\ 6\frac{1}{2}'$	$54^\circ\ 58'$	$55^\circ\ 6\frac{1}{2}'$
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0) = 53^\circ\ 50\frac{1}{2}'$	$53^\circ\ 53\frac{1}{2}'$	$53^\circ\ 52'$
$b : r$	$= (010) : (021) = 47^\circ\ 15'$	$47^\circ\ 22\frac{1}{2}'$	$47^\circ\ 22\frac{2}{3}'$
$r : q$	$= (021) : (011) = 18^\circ\ 0'$	$17^\circ\ 56'$	$17^\circ\ 55'$
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1) = 49^\circ\ 27\frac{1}{2}'$	—	$49^\circ\ 25'$
$m : a$	$= (110) : (100) = 26^\circ\ 55\frac{1}{4}'$	—	$26^\circ\ 56'$

[1]) Pour le calcul on a pris les valeurs: $65^\circ\ 17\frac{1}{2}'$; $63^\circ\ 4'$; $42^\circ\ 44\frac{1}{2}'$.

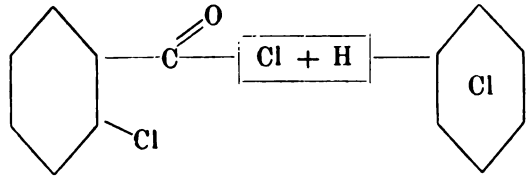
Les cristaux sont aplatis selon l'axe *a*, allongés selon l'axe *c*. On n'a pas observé de plan de clivage prononcé. L'orientation des axes d'élasticité optique sur {100} est normale; sur les faces de *m* elle est oblique, faisant un angle d'environ 54° avec l'axe vertical. Le plan des axes optiques est probablement normal sur {010}.

La densité des cristaux fut déterminée à 1.393(14°); alors le volume spécifique est 180.19, et les paramètres du réseau cristallin sont calculés à:

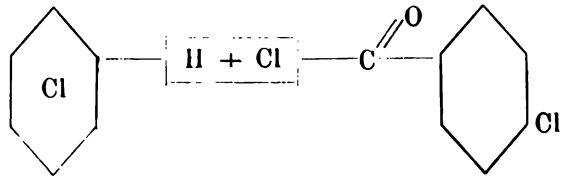
$$\chi : \psi : \omega = 4.6936 : 9.1340 : 4.2510.$$

Tandis que M. M. Norris et Twieg ne pouvaient accepter pour ce dichlorobenzophénone que la probabilité des places *o*- et *p*- pour les atomes de chlore, cette constitution est devenue certaine par l'identité des deux produits.

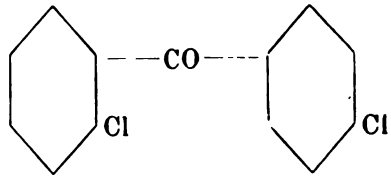
De la méthode de formation: chlorure d'o-chlorobenzoyle + benzène chloré il résulte qu'un atome de chlore se trouve en position ortho:



De la méthode de formation: chlorure de p-chlorobenzoyle + benzène chloré il résulte qu'un atome de chlore se trouve en position para:



La constitution est donc: 2.4′ dichlorobenzophénone



Il résulte de la formation de la 2.4′ dichlorobenzophénone, que dans la synthèse de M.M. Friedel et Crafts le groupe —CO— remplace, même si ce n'est qu'en moindre mesure, un atome d'hydrogène se trouvant en position ortho par rapport à un atome de chlore. La constatation — pour la première fois autant qu'il est en ma connaissance — de ce fait donne lieu à la correction de quelques règles et de quelques vues.

La règle donnée par M. Beilstein [1]) qu'il se forme un dérivé parasubstitué par l'action d'un chlorure d'acide sur un dérivé halogéné doit être également complétée ainsi: que cette formation se fait régulièrement et qu'elle représente la réaction principale, mais qu'à côté d'elle un atome d'hydrogène en position ortho peut être remplacé.

De plus l'occupation de la position para par rapport à un halogène dans le noyau benzénique ne peut plus servir à expliquer le fait, que ces produits ne se condensent point avec un chlorure d'acide. Ainsi M.M. Gattermann et Römer [2]) ont constaté que le chlorure d'acétyle n'agit point sur le p-dibromobenzène; M. Scheizer [3]) a démontré que le chlorure d'acétyle n'agit point sur le p-dijodobenzène; M. Schöpff [4]) a constaté, que le chlorure d'acétyle n'agit point sur le p-bromotoluène ni sur le bromoxylène ($Br.CH_3.CH_3$: 1. 2. 4). De ces faits M. Schöpff tire la conclusion que le groupe carbonyle ne semble pas être apte à remplacer un atome d'hydrogène

[1]) Handbuch, 3de Aufl. III, p. 117.
[2]) Ber. 19, p. 695.
[3]) Ber. 24, p. 552.
[4]) Ber. 24, p. 3769.

en position ortho par rapport à un halogène. Il est clair, la possibilité étant prouvée qu'un groupe carbonyle remplace bien un atome d'hydrogène en position ortho par rapport à un halogène, qu'une explication de ce fait devra être cherchée autre part, partiellement du moins.

2. 4.4'*dichlorodiphényl-dichlorométhane.*

$$4 . Cl . C_6H_4 . CCl_2 . C_6H_4Cl \ (4).$$

Un mélange de

4.4'dichlorobenzophénone . . . 25 gr.
pentachlorure de phosphore. . 21 gr.

fut chauffé à 150° dans un ballon distillatoire au bain d'huile. Peu à peu le contenu du ballon devint liquide et l'oxychlorure de phosphore en distillait. La température du bain d'huile fut élevée jusqu'à 175°. La distillation terminée, le produit refroidi fut versé dans l'eau et bien remué. Après quelque temps le produit se solidifia, après quoi il fut broyé sous l'eau dans un mortier, filtré à la trompe, lavé, exprimé et desséché, dissous dans l'essence de pétrole en chauffant doucement; à cette solution on ajouta du chlorure et du carbonate de calcium. Après avoir été agité quelque temps le liquide fut filtré et évaporé en présence de chaux dans un dessiccateur. De grands cristaux limpides furent obtenus. Pt. de fus. 52°.5 [2]). Dosage du chlore dans la chaîne latérale:

0,3622 gr. chauffé avec une solution alcoolique de nitrate d'argent donnèrent 0,3303 gr. AgCl.

Trouvé: Cl 22.55 %.
Calc. pour $(ClC_6H_4)_2CCl_2$: Cl 23,22 %.

M. M. Norris et Twieg [1]) ont préparé aussi le 4.4'dichlorodiphényl dichlorométhane, qu'ils ont purifié par distillation

---

[1]) Am. Chem. Journ. 30 p. 392.

[2]) Tous les points de fusion ont été déterminés avec un thermomètre raccourci.

sous pression réduite. Point d'ébullition sous 18 m.m. 223°. Pt. de fus. 52°—53°.

3. 4.4′ *dichlorodiphénylméthane.*

$$4\,Cl\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4Cl\ (4).$$

Le 4.4′dichlorodiphénylméthane fut obtenu de la 4.4′dichlorobenzophénone par réduction avec l'acide iodhydrique et le phosphore rouge:

Un mélange de

4.4′dichlorobenzophénone	5 gr.
d'acide iodhydrique pt. d. éb. 127° .	25 gr.
de phosphore rouge	5 gr.
d'acide acétique	50 gr.

fut chauffé à l'ébullition au bain d'huile jusqu'à ce qu'après refroidissement il n'en cristallisait plus de dichlorobenzophénone. Après cela le contenu du ballon fut versé dans l'eau, filtré, lavé, desséché et recristallisé dans l'essence de pétrole. Pt. de fus. 55°.

Analyse:
0.2619 gr. donnèrent 0.6295 gr. CO_2 et 0.0983 gr. H_2O.
0.2757 gr. donnèrent 0.3308 gr. d'AgCl.
Trouvé: C 65.55 %; H 4.17 %; Cl 29.7 %.
Calculé pour $C_{13}H_{10}Cl_2$: C 65.81 %; H 4.21 %; Cl 29.9 %.

Poids moléculaire: 0.6928 gr. dans 11.06 gr. de benzène. Elévation du point d'éb. 0.72°.

Trouvé: 232.
Calculé: 237.

L'examen cristallographique par M. Jaeger a donné les résultats suivants:

La 4.4′dichlorobenzophénone cristallise d'une solution dans l'essence de pétrole en grands cristaux aplatis et allongés parallèlement à l'axe vertical *c* (Fig. 2). La

symétrie est monoclinique-prismatique. Cependant les cristaux montrent non seulement géométriquement mais aussi dans le sens optique, une structure, limitrophe à la symétrie rhombique; ils sont donc pseudo-rhombiques. Ce fait est prouvé, non seulement par la valeur de l'angle β, qui approche d'un angle droit d'une manière très-évidente, mais aussi par l'orientation optique, qui est analogue à celle du système rhombique, parce que le plan des axes optiques, qui est $\{010\}$, contient une bissectrice aigue, qui est sensiblement normale au pinacoïde $\{100\}$.

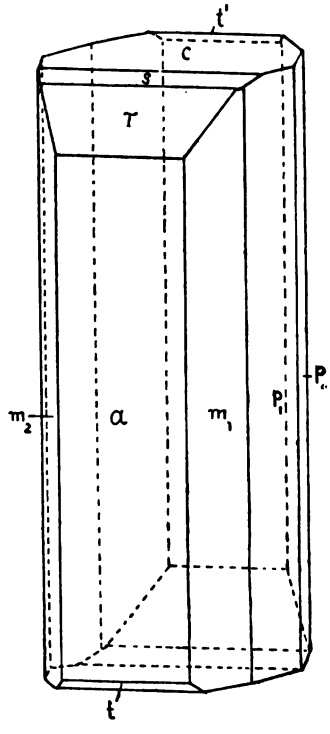


Fig. 2.
4.4'dichlorodiphénylméthane.

Les paramètres sont calculés à:

$$a : b : c = 1{,}8365 : 1 : 1{,}6586$$
$$\beta = 88^\circ\, 45'.$$

Les formes observées sont:

$a = \{100\}$, large réflétant d'une très-bonne façon;

$m = \{110\}$ et $p = \{120\}$, un peu plus étroite le second de même largeur environ et donnant des reflets très luisants;

$c = \{001\}$, a les dimensions des formes précédentes, mais n'a que peu de lustre;

$r = \{101\}$, très large, donnant des reflets bien terminés;

$s = \{102\}$ et $t = \{\bar{1}02\}$ très étroites toutes les deux, manquant plusieurs fois, et donnant des reflets faibles surtout t. L'aspect est allongé parallèlement à l'axe c, et aplati suivant le pinacoïde $\{100\}$.

Plan de clivage imparfait selon $\{101\}$.

Les angles mesurés sont:

	mesurés	calculés
$a:c=(100):(001)=$	*88° 45′	—
$a:m=(100):(110)=$	*61° 25½′	—
$m:r=(100):(101)=$	*47° 13½	—
$m:p=(110):(120)=$	13° 24	13° 20½′
$p:p=(120):(\bar{1}20)=$	30° 19	30° 28
$c:r=(001):(101)=$	41° 28½	41° 31½
$c:m=(001):(\bar{1}10)=$	90° 30	90° 36
$a:t=(\bar{1}00):(\bar{1}02)=$	67° 1	66° 44½
$t:c=(\bar{1}02):(001)=$	24° 23½	24° 30⅔
$c:s=(001):(102)=$	23° 58½	24° 5
$s:a=(102):(100)=$	64° 42½	64° 39½
$s:c=(102):(101)=$	17° 29	17° 26

L'orientation des axes d'élasticité optique est normale à l'axe *b* dans toute la zône de l'orthodiagonale. La dispersion inclinée n'est pas à discerner de celle du système rhombique. L'angle des axes optiques est grand.

Le poids spécifique des cristaux à 17° est trouvé: 1.365; le volume équivalent est alors 173.63, dont sont calculés les paramètres topiques à

$$\chi:\psi:\omega=7.0681:3.8488:6.3838.$$

4. 4.4′4″4‴ *tétrachlorobenzopinacone*

$$(4\,.\,ClC_6H_4)_2COH\,.\,COH(C_6H_4Cl\,.\,(4))_2.$$

Dans le temps j'ai préparé la tétrachlorobenzopinacone [1]) par réduction de la dichlorobenzophénone par l'alcool sous l'influence de la lumière solaire. Cette méthode est très simple et donne de bons résultats, mais elle a le désavantage d'être seule praticable lorsqu'il fait du soleil. Voulant préparer la tétrachlorobenzopinacone en automne je ne pouvais me servir de cette méthode; pour cette raison il était nécessaire d'effectuer la réduction de quelque autre manière. Elle se fit par le zinc et par l'acide sulfurique;

---

[1]) Ce Rec. 24, p. 118.

cependant il se formait en outre le 4.4′ dichlorobenzhydrol [1]), ne fut ce qu'en moindre quantité.

Un mélange de

4.4′ dichlorobenzophénone	20 gr.
d'alcool.	200 c.c.
d'acide sulfurique concentrè . . .	20 c.c.
de poudre de zinc	40 gr.

fut agité à la température ordinaire pendant trois jours. Après cela le produit fut filtré à la trompe, et lavé par l'alcool; l'on ajouta de l'eau au filtrat et le précipité fut lavé et desséché, dissous dans le benzène et précipité par l'essence de pétrole. D'abord il en cristallisait des cristaux compacts (la tétrachlorobenzopinacone). Aussitôt que les premières aiguilles se formèrent (le dichlorobenzhydrol) le liquide fut décanté. Les cristaux compacts et les aiguilles se formant côte-à-côte, il est assez facile de les séparer les un des autres par le triage.

Chaque portion fut alors recristallisée à part. Le rendement en tétrachlorobenzopinacone est de 13 gr.

Lorsqu'on n'a pas besoin du dichlorobenzhydrol il est assez facile de le transformer en dichlorobenzophénone en l'oxydant en solution acétique par l'acide chromique, après quoi l'on fait la réduction de la manière décrite. De cette manière l'on obtient assez facilement une quantité suffisante de tétrachlorobenzopinacone en bon rendement.

5. 4.4′4″4‴ *tétrachlorobenzopinacoline*

$$(4 . ClC_6H_4)_3 . C . CO—C_6H_4Cl(4).$$

La 4.4′4″4‴ tétrachlorobenzopinacoline fut préparée par l'action du chlorure d'acétyle sur la 4.4′4″4‴ tétrachlorobenzopinacone [2]).

J'ai trouvé, qu'il était possible d'isoler des eaux-mères

---

[1]) Id. p. 114.

[2]) Ce Rec. 24, p. 121.

une petite quantité d'un produit, qui, recristallisé dans l'acide acétique, donne des aiguilles fines, fusibles à environ 216°. La quantité était cependant tellement minime, que je n'ai pas réussi à en déterminer autre chose.

6. *Réduction de la 4.4'4''4''' tétrachlorobenzopinacoline par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge.*

La réduction offrit d'abord quelques difficultés. Lors qu'une petite quantité de phosphore était prise et que la température était maintenue au-dessus de 200°, la réduction n'avait pas lieu, ou elle se faisait trop lentement; en prenant beaucoup de phosphore et en chauffant au dessus de 200° le tube éclatait. Pour surmonter ces difficultés je me suis servi du dispositif de M. Ullmann. [1])

La réduction fut exécutée de 230°—240°. [2])

Il parut nécessaire, même à cette température, de ne pas prendre de trop petite quantité de phosphore. Lorsque par exemple un mélange de:

tétrachlorobenzopinacoline	2 gr.
de phosphore rouge	1 gr.
d'acide iodhydrique pt. d. éb. 127° . .	10 gr.

était chauffé pendant 4 jours de 230°—235° une partie du produit n'avait pas changé [3]).

Alors la réduction fut exécutée de la manière suivante.

---

[1]) Ber. 27, p. 379.

[2]) La température mentionnée est celle à l'intéreur du tube d'acier. Pour le four en usage il y avait une grande différence entre la température, indiquée par le thermomètre sur le four, et celle qui était observée dans le tube d'acier. A une température de 235° dans le tube, le thermomètre sur le four indiquait 205°.

[3]) Il y a quelques exemples, où la réduction ne se fait pas, ou pas entièrement si l'on n'emploie pas un excès de phosphore. Voir: M. Lucas, Ber. 21 p. 2510; M. M. Liebermann et Spiegel, Ber. 22, p. 135; 23 p. 1143.

Un mélange de:

phosphore rouge . . . . . 2.5 gr.
d'acide iodhydrique pt. d. éb. 127°. . 10 gr.
de tétrachlorobenzopinacoline . . . . . 2 gr.

fut chauffé en tube clos pendant 4 jours de 236°—240°.

L'on introduisit ± 50 c.c. d'éther ou d'essence de pétrole pt. d. éb. 25°—35° dans le tube d'acier. Il paraissait utile de refroidir continuellement la fermeture du tube d'acier puisque l'échauffement et le refroidissement alternés semblent exercer quelque influence sur le plomb dans la fermeture. Il arrivait quelques fois que le tube éclatait pourtant vers la fin du chauffage; toutes ces fois la fermeture se trouvait un peu détachée. Le refroidissement continu mit fin à cette difficulté.

Le contenu exerçait une pression énorme sur le tube, telle que celui ci éclatait en petits morceaux, lorsqu'il était ouvert. Cette explosion fut évitée, lorsqu'une longue pointe absolument capillaire avait été adaptée. En ouvrant ce tube capillaire les gaz s'échappaient très lentement et le tube ne se brisait pas.

Le contenu du tube fut versé dans l'eau, lavé et traité à l'acide sulfureux et desséché à 100°.

L'on constata que deux produits s'étaient formés, qui pouvaient être séparés par l'essence de pétrole [1]). Le produit

---

[1]) Ces deux produits se formaient aussi lorque la quantité de la tétrachlorobenzopinacoline était plus faible par rapport aux quantités de phosphore et d'acide iodhydrique, et que la température était un peu augmentée.

Lorsque par exemple un melange de:

tétrachlorobenzopinacoline . . . . . 0.5 gr.
de phosphore . . . . . 2.5 gr.
d'acide iodhydrique pt. d. éb. 127°. . . . 10 gr.

fut chauffé pendant six jours de 240°—250°, les deux produits s'étaient formés.

brut fut épuisé avec de l'essence de pétrole pt. d. éb. 80°—100°; après refroidissement il se cristallisait des aiguilles fines, qui après avoir été recristallisées plusieurs fois, avaient un pt. de fus. de 215°.5.

Analyse:

I. 0.2567 gr. donnèrent 0.6206 gr. CO_2 et 0.0908 gr. H_2O.
II. 0.2762 gr. „ 0.6688 gr. CO_2 et 0.0978 gr. H_2O.
III. 0.3084 gr. „ 0.3744 gr. AgCl.

Trouvé: I C 65.93 %, H 3.93 %; II C 66.03 %, H 3.94 %; III Cl 30.02 %.
Calc. pr. $C_{26}H_{16}Cl_4$: C 66.38 %, H 3.40 %, Cl 30.21 %.
„ „ $C_{26}H_{18}Cl_4$: C 66.10 %, H 3.81 %, Cl 30 08 %.

Poids moléculaire: 1.0792 gr. dans 16.20 gr. de benzène Elévation du point d'éb. 0.385°.

Trouvé: 462.
Calculé pour $C_{26}H_{16}Cl_4$: 470.
„ „ $C_{26}H_{18}Cl_4$: 472.

Recristallisé dans le benzène il forme des cristaux contenant du benzène de cristallisation:

Dosage du benzène de cristallisation: 1.5560 gr. chauffés à 100° ⟶ 1.0572.

Trouvé: 24.2 % benzène
Calculé pour $C_{26}H_{16}Cl_4 . 2\ C_6H_6$: 24.9 „
„ „ $C_{26}H_{18}Cl_4 . 2\ C_6H_6$: 24.8 „

M. Jaeger a examiné ces cristaux (Fig. 3):

Recristallisé dans le benzène le produit forme de grands cristaux prismatiques luisants et incolores, qui s'effleurissent à l'air.

La symétrie est triclinique-pinacoïdale; les paramètres sont:

$$a : b : c = 1.0792 : 1 : 0.9831.$$
$$A = 129° 46' \qquad \alpha = 131° 54'$$
$$B = 115° 14' \qquad \beta = 118° 50\tfrac{2}{3}'$$
$$C = 95° 6\tfrac{1}{2}' \qquad \gamma = 74° 41\tfrac{1}{2}'$$

Formes observées:

$a = \{100\}$ et $b = \{010\}$, très larges et luisantes;

$m = \{1\bar{1}0\}$ un peu plus étroite, donnant des reflets assez nets; $c = \{001\}$ et $o = \{\bar{1}\bar{1}1\}$, très grandes bien développées, et environ de même largeur.

Les faces donnent de très-bons reflets; les angles montrent des valeurs constantes chez des individus nombreux.

Un plan de clivage évident n'est pas trouvé. Il faut mesurer les cristaux très rapidement, à cause de l'évaporation du benzène. Celle-ci a lieu sur les faces $\{100\}$, $\{010\}$, et $\{1\bar{1}0\}$ d'une manière plus rapide que sur les faces $\{001\}$ et $\{\bar{1}\bar{1}1\}$. Un examen optique n'était pas possible dans ces circonstances.

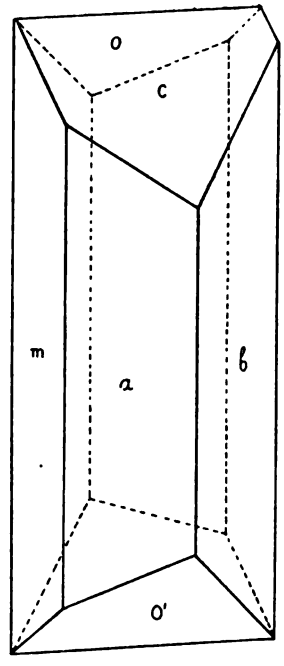


Fig. 3.

Angles mesurés et calculés:

	mesurés.	calculés.
$c:a = (001):(100) =$	*64° 46′	—
$c:b = (001):(010) =$	*50° 14	—
$a:b = (100):(010) =$	*84° 53½	—
$b:m = (010):(\bar{1}10) =$	*40° 8½	—
$c:o = (001):(\bar{1}\bar{1}1) =$	*80° 52	—
$a:m = (100):(1\bar{1}0) =$	54° 58	54° 58′
$m:o = (1\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}1) =$	88° 7½	87° 58

Un rapprochement à une symétrie plus haute n'est pas évident dans ce cas.

Je n'ai pas déterminé la constitution de ce produit; la détermination offrant quelque dificulté et n'étant pas nécessaire à la solution de mon problème, cependant j'espère examiner cette matière plus tard.

Ce qui ne se dissout pas dans l'essence de pétrole fut

recristallisé dans le toluène. La cristallisation se fit en petits cristaux compacts.

Analyse:

I. 0.3264 gr. donnèrent 0.7923 gr. CO_2 et 0.1150 gr. H_2O.
II. 0.3789 gr. „ 0.9147 gr. CO_2 et 0.1329 gr. H_2O.
III. 0.3122 gr. „ 0.3765 gr. Ag Cl.

Trouvé: I C 66.20 %, H 3.92 %; II C 65.83 %, H 3.89 %; III Cl 29.81 %.
Calc. pr. $C_{26}H_{16}Cl_4$: C 66.38 %, H 3.40 %, Cl 30.21 %.
„ „ $C_{26}H_{18}Cl_4$: C 66.10 %, H 3.81 %, Cl 30.08 %.

Poids moléculaire: 1.4580 gr. dans 52.03 gr. de bromure d'éthylène. Elévation du point d'éb. 0.38°.

Trouvé: 465.
Calculé pour $C_{26}H_{16}Cl_4$: 470.
„ „ $C_{26}H_{18}Cl_4$: 472.

Pour déterminer la structure le produit fut d'abord oxydé.

L'oxydation se fit à l'ébullition dans l'acide acétique en ajoutant peu à peu de l'acide chromique. L'addition de l'acide chromique fut continuée jusqu à ce que le produit eût disparu tout à fait, et que la couleur brune restât quelque temps. Puis on ajouta de l'eau, le précipité fut filtré, lavé et recristallisé dans l'alcool.

Le produit avait l'aspect et le pt. de fus. (147°) de la 4.4'dichlorobenzophénone: mêlé avec ce corps le pt. de fus. ne changeait pas. Le rendement était:

de 1 gr. du produit on obtint 0,65 gr. de 4.4'dichlorobenzophénone.

Cette expérience prouve en premier lieu, que la structure est symétrique; d'une mol. du produit on obtint plus qu'une mol. de 4.4' dichlorobenzophénone, d'où il suit que la mol. doit contenir 2 restes de $Cl.C_6H_4—\overset{\frown}{C}—C_6H_4.Cl$.

En second lieu on vit que tous les atomes de chlore se trouvent en position para.

La structure est donc:

ou s. 4.4'4''4'''tétrachlorotétraphénylléthane,
ou s. 4.4'4''4'''tétrachlorotétraphénylléthylène.

Pour déterminer la structure le produit fut comparé au

s. 44'4''4''' tétrachlorotétraphényléthane, obtenu du 4.4'dichlorodiphenylchlorométhane (pag. 400). L'identité était évidente, ce qui prouve de nouveau la position para de tous les atomes de chlore.

L'identité se reconnaît à l'allure du produit à la fusion. Les deux produits, mêlés et non mêles, se comportent exactement de la même façon. La détermination du pt. de fus. avait lieu en tube capillaire ouvert. Le produit commença à se colorer à 335° environ; à 360° il y eut un dégagement de gaz; à 370° environ le produit commença à fondre; il se carbonisa sur le champ.

Secondement l'examen cristallographique par M. Jaeger

Fig. 4.
s-4.4'4''4'''. Tétrachlorotétraphényl-éthane.

a prouvé le même fait (fig. 4): Les deux préparations sont identiques au point de vue cristallographique.

Octaèdres biréfringents de symétrie orthorhombique; sur les faces du bipyramide dominant on observe souvent dans

la lumière polarisée convergente un axe excentrique; dispersion extrêmement forte.

La constitution est donc:

$$\begin{matrix} 4.Cl.C_6H_4 \\ 4.Cl.C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle CH-CH \Big\langle \begin{matrix} C_6H_4.Cl.4. \\ C_6H_4.Cl.4. \end{matrix}$$

7. 4.4′ *dichloro-diphénylchlorométhane.*

$$4.Cl.C_6H_4.\overset{H}{\underset{Cl}{C}}-C_6H_4.Cl.(4).$$

Le 4.4′ dichlorodiphénylchlorométhane fut obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur le dichlorobenzhydrol. L'on introduisit dans un ballon distillatoire

dichlorobenzohydrol . . . . . 10 gr.
pentachlorure de phosphore . . . . 9 gr.

La réaction était assez vive. L'oxychlorure de phosphore fut distillé dans un bain d'huile. Après refroidissement le contenu du ballon fut versé dans l'eau, et se solidifia. Lavé et pressé entre du papier à filtrer, le produit fut dissout dans l'essence de pétrole pt. d. éb. 50°—80° en ajoutant du chlorure et du carbonate de calcium. Après être filtré le produit se cristallise après le refroidissement et l'évaporation du dissolvant. Pt. de fus. 63°. Dosage du chlore dans la chaîne latérale:

0.5287 gr. donnent 0.2769 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 12.95 %.
Calculé pour $Cl_2C_{13}H_9Cl$: Cl 13.07 %.

M. Jaeger l'a examiné:

L'examen cristallographique du 4.4′ dichlorodiphénylchlorométhane est assez difficile à cause des surfaces courbes, et de la grande anomalie des angles.

La combinaison est monoclinique, long-prismatique selon l'axe *c*. L'angle β ne diffère que peu de 90°; a : b = 0.519 environ.

Les formes sont:

b = {010}, large et donnant des reflets incomplets;

m = {110}, et p = {230}, très-étroite;

{110} très-miroitante.

Mesurés:

$$(110):(1\bar{1}0) = 54°\ 53\tfrac{1}{2}.$$
$$(110):(230) = 10°\ \ 1\tfrac{1}{2}'.$$
$$(230):(010) = 52°\ 31'.$$

Le plus souvent il manque de plans terminaux, parfois {001} est difficile à mesurer. Extinction à {010} est environ $13^1/_2$° relatif à l'axe c. A la lumière convergente l'on peut observer au bord du champs de vision ⊥ à {010} une image axiale; l'angle des axes est fort petit; l'image ressemble à celle d'un minéral uniaxe.

8. s-4.4'4''4''' *tétrachlorotétraphényléthane.*

$$(4 . Cl . C_6H_4)_2CH . CH(C_6H_4 . Cl . 4 .)_2.$$

Un mélange de:

4.4' dichlorodiphénylchlorométhane . 5 gr.
d'argent moléculaire. . . . . 10 gr.

et assez de toluène pour obtenir une forte solution du premier corps fut bouilli pendant 14 jours. Après cela le produit fut epuisé par le toluène, et le produit jaune formé, recristallisé deux fois dans le toluène, ce qui le fit gagner en cristaux parfaitement blancs. Rendement environ de 3 gr.

En remplaçant le toluène par le xylène la réaction se faisait plus vite, mais le produit était de couleur plus foncée.

Le remplacement de l'argent par le sodium donne un rendement bien inférieur, et un produit fortement coloré, qui n'est purifiable qu'au noir animal.

9. *Benzhydrol*

$$C_6H_5 . \overset{H}{\underset{OH}{C}}—C_6H_5.$$

M. Zagoumenny [1]) écrit, que la benzophénone, dissoute dans une solution alcoolique de potasse caustique se transforme par ébullition avec du zinc en diphénylcarbinol, et il ajoute, que cette manière de préparation est peut-être la meilleure.

Il ne donne pas de détails.

Au commencement la réduction offrait de grandes difficultés; la pureté du produit et le rendement différaient beaucoup. En opérant de la manière suivante, un rendement à peu près quantitatif fut obtenu:

25 gr. de potasse caustique furent dissous en 200 c.c. d'alcool pur [2]), et chauffé dans un ballon d'un litre, muni d'un réfrigérant à reflux. L'on introduisit dans le liquide bouillant 25 gr. de benzophénone, qui se dissout aussitôt, et de suite 30 gr. de poudre de zinc. Une réaction très-vive a lieu; le liquide commence à mousser. Après cela on continue l'ébullition pendant une heure.

Le produit fut séparé du zinc non-attaqué par filtration à la trompe, et lavé à l'alcool; le liquide alcoolique est versé dans l'eau et acidulé avec de l'acide chlorhydrique; le précipité formé est filtré, lavé, desséché et recristallisé dans l'essence de pétrole. Pt. de fus. 69°.

Une petite quantité de benzhydrol fut encore obtenue, par extraction du liquide alcoolique avec le benzène. Il faut observer, que l'alcool ne peut être chassé de la solution par l'évaporation, ce qu'un essai m'a prouvé, le benzhydrol ayant la propriété d'être entrainé par la vapeur d'eau.

---

[1]) Ann. de Liebig, 184, p. 174.

[2]) Ce Rec. 24, 116.

Le rendement est à peu près quantitatif.

La poudre de zinc qui reste ne peut plus être employée pour une autre réduction après avoir été lavée et desséchée; lorsqu'on s'en sert pourtant la réaction vive ne se présente pas, et le liquide se colore en brun très foncé. Filtré et précipité par l'eau il se forme une masse brune, quelquefois à demi-liquide, dont il était impossible d'obtenir du benzhydrol non coloré par recristallisation. Alors il fallut faire la purification par distillation sous pression réduite; pt. d'éb. à 20 m.m.: 184°; à 17 m.m.: 181°. M. Nef [1]) donne pt. d'éb. à 20 m.m.: 180°.

Quelquefois il arrive, que la réduction ne se fait pas d'une manière satisfaisante (ce qui dépend peut être de la poudre de zinc) et que le benzhydrol recristallisé est faiblement coloré; dans ce cas une distillation sous pression réduite donne le résultat désiré.

10. *Diphénylchlorométhane*

$$C_6H_5 . \begin{matrix} H \\ C \\ Cl \end{matrix} — C_6H_5.$$

M. M. Engler et Bethge [2]) ont obtenu ce chlorure en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur le benzhydrol. Puisqu'ils ne donnent pas de rendement, et que l'action du pentachlorure de phosphore sur le dichlorobenzhydrol avait donné de bons résultats, j'ai appliqué cette méthode au benzhydrol. Au commencement le rendement n'était pas satisfaisant, mais après quelques modifications de la méthode un bon rendement fut obtenu de la façon suivante:

L'on introduisit dans un ballon d'un litre, fermé d'un bouchon à deux trous donnant passage l'un à un réfrigérant à reflux, fermé à l'autre extrémité par un tube à

---

[1]) Ann. de Liebig, 298 p. 235.

[2]) Ber. 7 p. 1128; 11 p. 926.

sécher contenant de l'acide sulfurique; l'autre à un tube court et large, fermé d'un bouchon:

oxychlorure de phosphore. . . 100 gr.
pentachlorure de phosphore. . 42 gr.

et l'on chauffe à l'ébullition. Dans le liquide bouillant l'on introduit par le tube court de petits morceaux de benzhydrol (obtenu en faisant solidifier le benzhydrol fondu). Chaque morceau de benzhydrol produit un vif dégagement de gaz chlorhydrique. Ce dégagement terminé l'on introduit un nouveau morceau.

37 gr. ayant été ajoutés de cette façon, et la réaction terminée, l'oxychlorure de phosphore fut distillé au bain d'huile, et le chlorure distillé sous pression réduite. Pt. d'éb. 173° à 19 m.m.; rendement 92 pour 100.

Puisqu'il était impossible d'obtenir un rendement de plus de 92 pour 100 la transformation sous l'action du gaz chlorhydrique fut essayée.

Le gaz chlorhydrique fut introduit dans un mélange:

de benzhydrol. . . 24 gr.
de benzène . . . . 24 gr.

Après quelque temps le liquide se troubla par la formation d'eau; le benzhydrol disparut et le liquide devint tiède. Tout le benzhydrol ayant disparu l'excès d'acide chlorhydrique fut chassé par un courant d'acide carbonique. La couche benzénique fut séparée de l'eau dans un entonnoir à décantation, et desséchée au chlorure de calcium; le benzène fut distillé, et la distillation du chlorure fut effectuée sous pression réduite. Rendement 24.5 gr. = 92 pour 100.

Cette dernière méthode est préférable à la première. Peut-être qu'une répétition de l'opération m'aurait permis d'augmenter le rendement; mais ces 24 gr. de benzhydrol étaient les seuls qui me restaient, j'étais donc dans l'impossibilité de recommencer.

11. *Diphénylbromométhane*

$$C_6H_5—\overset{H}{\underset{Br}{C}}—C_6H_5.$$

M. M. Friedel et Balsohn [1]) ont préparé le diphénylebromométhane par l'action du brome sur le diphénylemméthane chauffé à 150°. J'ai suivi cette méthode, mais en la modifiant de sorte que j'ai introduit le brome sous forme de gaz dans le diphénylemméthane à l'aide d'un courant d'acide carbonique sec. Il fut distillé sous pression réduite; ce qui distille de 173°—180° sous une pression de 13 m.m. fut purifié par une cristallisation. (M. Nef [2]) donne pt. d'éb$_{10}$ 170°; pt. d'éb$_{20}$ 184°).

J'ai trouvé que le diphénylebromométhane se laisse très-bien recristalliser dans l'essence de pétrole. Quelquefois il se formait des cristaux d'une longueur de 5 c.m. et plus. M. M. Friedel et Balsohn écrivaient, qu'il se forme une masse fibreuse lorsque le dissolvant est évaporé.

M. Jaeger a fait l'examen cristallographique: Le diphénylbromométhane se cristallise dans l'essence de pétrole en cristaux très grands, luisants et souvent opaques. Ce sont des prismes verticaux et épais, ou bien un peu aplatis suivant le pinacoïde {010}.

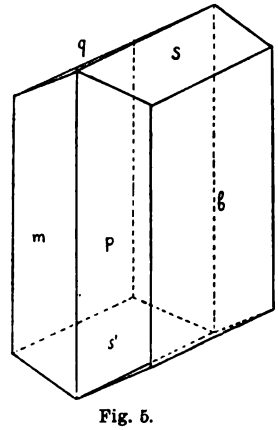


Fig. 5.
Diphénylbromométhane.

Souvent les cristaux sont difficilement mesurables, à cause des faces peu luisantes; il y a cependant aussi des individus qui permettent des mesures exactes.

---

[1]) Bull. [2] 33 p. 339.

[2]) Ann. de Liebig, 298 p. 282.

La symétrie est triclinique-pinacoïdale; j'ai calculé les paramètres à:

$$a : b : c = 0.3481 : 1 : 0.5024.$$

$$A = 90^\circ\ 2' \qquad \alpha = 90^\circ\ 2'.$$

$$B = 89^\circ\ 58\tfrac{3}{4}' \qquad \beta = 89^\circ\ 58\tfrac{2}{3}'.$$

$$C = 89^\circ\ 18' \qquad \gamma = 89^\circ\ 18'.$$

De ces valeurs il faut conclure, que la symétrie est pseudo-monoclinique; cependant l'orientation optique défend l'attribution au système monoclinique, puisqu'un axe optique est presque normal au pinacoïde: {010}, ce qui ne peut arriver pour un cristal, ayant un seul plan de symétrie, ou un axe de symétrie binaire, ou tous les deux ensemble. Cependant le rapprochement au système monoclinique est très évident; et de plus on peut prétendre, qu'il va même jusqu' à la symétrie rhombique, parce que l'angle β ne diffère pas de 90° d'une façon assez considérable. Voilà donc une symétrie pseudo rhombique de la même sorte, que celle du 4.4' dichlorodiphényleméthane.

Les formes observées sont:

b = {010}, souvent la plus large, mais aussi de même largeur que *p* et *m*;

m = {1$\bar{1}$0} et p = {110}, réflétant de manière très nette;

q = {0$\bar{1}$1} et s = {011}, donnant des reflets bien mesurables.

n = {1$\bar{3}$0}, très-étroite et réflétant faiblement la lumière.

L'aspect des cristaux est prismatique suivant l'axe *c*, ou aplati un peu selon {010}. Les faces *s* et *p* sont souvent plus étroites que les faces analogues *q* et *m*.

Angles mesurés:

	mesurés	calculés
$b : q = (010) : (0\bar{1}1)$	*63° 21'	—
$s : b = (011) : (010)$	*63° 18'	—
$m : p = (1\bar{1}0) : (110)$	*38° 23'	—
$p : b = (110) : (010)$	*71° 26'	—
$m : q = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	*81° 16½'	—
$q : s = (0\bar{1}1) : (011)$	*53° 17'	53° 21'
$b : n = (0\bar{1}0) : (1\bar{3}0)$	*43° 21½'	43° 25½'
$n : m = (1\bar{3}0) : (1\bar{1}0)$	*27° ½'	26° 45½

Pas de plan de clivage.

L'orientation des axes d'élasticité optique sur {010} est difficile à observer, par la réfraction conique très-remarquable, à cause de l'axe optique qui est sensiblement normal à cette face. La dispersion est très forte; le plan des axes optiques est $\perp$ {010} et fait $\pm$ 12° avec la trace horizontale sur {010}. Le poids spécif. est de 1.491 à 13°; le volume équiv. = 165,66.

Paramètres topiques: $\chi : \psi : \omega = 3.4187 : 9.8211 : 4.9342$.

12. *s-tétraphényléthane*

$$(C_6H_5)_2CH—CH(C_6H_5)_2.$$

M. Biltz [1]) a préparé le tétraphényléthane avec le chloral, le benzène et du chlorure d'aluminium. Il nous donne la méthode d'obtention, en ajoutant, que voilà la méthode la plus facile et la moins coûteuse.

J'ai suivi cette méthode et mes résultats ont été généralement les mêmes. Cependant je n'ai jamais réussi à obtenir un rendement de 20 gr. le meilleur que M. Biltz ait obtenu.

Aussi la distillation ne donne pas de bons résultats. M. Biltz recommande d'effectuer la distillation par petites quantités, ce qui fait soupçonner qu'un dédoublement partiel a lieu. Cette supposition s'est trouvée confirmée. Même en effectuant la distillation dans une petite cornue le distillat, de même que le résidu, se coloraient fortement. Cependant il n'y a aucun dédoublement quelconque lorsque la distillation se fait sous pression réduite; le distillat était entièrement incolore et le résidu n'était que faiblement coloré. Point d'ébullition 260° à 16 m.m.

Cette méthode est peu coûteuse et facile, mais aussi de longue durée.

J'ai donc taché de trouver une autre méthode, qui me

---

[1]) Ann. de Liebig, 296 p. 221.

permit de manipuler une plus grande quantité à la fois. La voici:

Benzophénone ⟶ benzhydrol ⟶ diphénylchlorométhane ⟶ tétraphénylléthane.

Comme je l'ai déjà mentionné, la réduction de la benzophénone en benzhydrol est à peu près quantitative; la transformation du benzhydrol en diphénylchlorométhane donne un rendement de 92 pour 100. Aussi la dernière transformation donne un rendement de 80 à 90 pour 100. Il me paraît que cette dernière méthode est la plus facile pour la préparation de plus grandes quantités de tétraphénylléthane.

J'ai préparé le tétraphénylléthane du diphénylchlorométhane en faisant bouillir pendant quelques jours le diphénylchlorométhane en solution benzénique avec du sodium [1]). Le tétraphénylléthane se cristallisait alors de suite en cristaux tout à fait incolores, qui devenaient parfaitement purs par recristallation. Fusibles à 211°; rendement 80 à 90 pour 100.

En remplaçant le sodium par la poudre d'argent le rendement diminuait; en faisant réagir le sodium comme l'argent sur la combinaison bromique correspondante, le rendement diminuait encore.

13. *Nitration de la s-tétraphénylléthane.*

M. Biltz dissout 10 gr. de tétraphénylléthane dans 200 gr. d'acide azotique fumant. Il ne donne pas de concentration, mais le grand excès qu'il emploie, rend probable, qu'il n'a pas employé d'acide azotique réel. En se servant de ce dernier il est possible de prendre une quantité beaucoup plus petite (50 gr.). J'ai effectué la nitration de sorte que 10 gr. de tétraphénylléthane furent introduits peu à peu dans 50 gr. d'acide azotique réel, tout en agitant avec soin, et en refroidissant à l'eau. Le tout étant introduit dans l'acide azotique, il fut versé de suite dans l'eau; le

---

[1]) Engler, Ber. 7, p. 1128; 11, p. 926.

[2]) Ann. de Liebig, 296, p. 223.

lendemain le précipité fut filtré à la trompe et épuisé à l'alcool bouillant, ce qui rendait la couleur un plus peu claire; pendant que l'alcool ne dissout presque rien. Après cela le produit fut recristallisé dans le nitrobenzène.

Le pt. de fus. était un peu différent de celui qui est donné par M. Biltz. Celui-ci indique, non-corrigé 300°; avec thermomètre raccourci: 337°.5—338°.5.

J'ai trouvé: non-corrigé 306°; avec thermomètre raccourci: 312°. Le produit fond en se décomposant.

Quant à la position des groupes AzO_2, M. Biltz dit qu'ils se trouvent en position para, s'appuyant sur le fait, qu'il se forme de la 4.4′ dinitrobenzophénone par l'oxydation. (M. Biltz donne abusivement à ce produit le nom de di-p-dinitrobenzophénone). Puisqu'il obtient cependant moins qu'une molécule de 4.4′ dinitrobenzophénone d'une molécule de tétranitrotétraphényléthane, il a seulement prouvé, qu'il y a un groupe $4 . NO_2 . C_6H_4 . \overset{\frown}{C . C_6H_4} . NO_2(4)$. Donc il reste quelque incertitude quant à la structure.

14. *Tétraminotétraphényléthane.*

M. Biltz fait la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique; il précipite l'étain par le gaz sulfhydrique, filtre, fait évaporer le filtrat, et obtient alors un liquide sirupeux brun. Le tétraminotétraphényléthane est précipité par la soude caustique et recristallisé dans l'alcool absolu.

En opérant de cette manière j'ai obtenu un produit brun.

Un produit, qui n'était que faiblement coloré fut obtenu de la manière suivante:

Un mélange:

de tétranitrotétraphényléthane	20 gr.
d'étain	72 gr.
d'acide chlorhydrique P. S. 1.10. . .	600 c.c.

---

[1]) Ann. de Liebig 296 p. 227.

fut introduit dans un ballon de 1.5 L. à long col, sans réfrigérant, et bouilli pendant deux jours. Il s'est formé alors une combinaison moléculaire avec le tétrachlorure d'étain, qui se laisse difficilement dissoudre (La réduction terminée, le produit se dissout entièrement dans l'eau bouillante) Après réfrigération cette combinaison fut filtrée à la trompe, et lavée légèrement, puis elle fut dissoute dans ± 1 L. d'eau en chauffant et l'étain précipité par le gaz sulfhydrique. Après avoir été filtré le liquide fut évaporé jusqu'à ± 300 c.c., et précipité avec l'ammoniaque. Le produit est tout à fait blanc. Recristallisé dans l'alcool absolu, il donne des cristaux d'une couleur brun clair. Pt. de fus. 266°.

De la liqueur mère du chlorure d'étain on obtint encore une quantité de la manière ordinaire.

Les tentatives pour obtenir le 4.4'4''4''' tétrachlorotétraphényléthane par le remplacement des groupes NH_2 par le chlore ne réussirent pas; il se formait d'autres produits, qui ne furent pas examinés plus amplement.

Deventer, Sept. 1906.

Laboratoire de chimie de l'école moyenne.

Sur les transpositions atomiques intramoléculaires,

(*Sixième Mémoire*).

PAR *M.* P. J. MONTAGNE.

Transformation de l'α 4.4'.4''.4''' tétrachlorobenzopinacoline en β.4.4'.4''.4''' tétrachlorobenzopinacoline.

Dans un mémoire précédent [1]) j'ai communiqué, que le 4.4'. dichlorobenzhydrol pouvait être obtenu par l'ébullition de la 4.4'. dichlorobenzophénone avec de l'acide acétique et de la poudre de zinc. Ayant besoin d'une plus grande quantité de 4.4'. dichlorobenzhydrol pour les recherches sus-dites je me mis à le préparer de cette manière, en empêchant, sur le conseil de M. LASSAR-COHN [2]) l'agglomération embarrassante de la poudre de zinc, par l'addition d'acide sulfurique faible de 25 %. La réaction se fit alors tout autre et je n'obtins que peu de dichlorobenzhydrol, mais au contraire une plus grande quantité d'un produit inconnu.

Pour obtenir une plus grande quantité de cette combinaison, un mélange de:

4.4'. dichlorobenzophénone. . .	25 gr.
d'acide acétique	250 c.c.
d'eau . . . . . , . .	75 c.c.
d'acide sulfurique concentré. . .	15 c.c.

---

[1]) Rec. 24 p. 120.

[2]) Arbeitsmethoden 3te Aufl. p. 1048.

fut bouilli pendant huit jours en ajoutant de la poudre de zinc, après quoi il s'était formé une masse blanche granuleuse.

Le contenu du ballon fut alors versé dans l'eau, le résidu filtré et lavé, puis pressé entre des feuilles de papier buvard, et épuisé à froid par l'alcool absolu.

La plus grande partie de la solution alcoolique fut alors distillée, le résidu versé dans l'eau, le précipité filtré et dissout dans l'essence de pétrole. Après refroidissement, le 4.4′ dichlorobenzhydrol se cristallisait; recristallisé plusieurs fois, il était fusible à 94°; mélangé avec le 4.4′ dichlorobenzhydrol le point de fusion ne changeait pas. La quantité de dichlorobenzhydrol est très minime.

L'essence de pétrole (les liquides mères) fut distillée, et le résidu recristallisé dans l'alcool, après évaporation complète de l'essence de pétrole. Après quelques recristallisations les cristaux étaient fusibles à 55°, point de fusion du 4.4′ dichlorodiphénylméthane; mélangé avec celui-ci, le point de fusion ne changeait pas. Pt. d'éb. du 4.4′ dichlorodiphénylméthane 337° à 760.5 m.m.

Les liquides mères alcooliques donnèrent, après distillation, un résidu, qui, traité de la manière mentionnée, produisit encore un peu de dichlorobenzhydrol et de dichlorodiphénylméthane.

Ce qui n'était pas soluble dans l'alcool fut recristallisé dans l'essence de pétrole pt. d'éb. 80°—100°; il se cristallisa en petites aiguilles, fusibles à environ 235° en se décomposant. Rendement 10 gr.

Analyse:

0.3935 gr. donnèrent 0.9243 gr. CO_2 et 0.1195 gr. H_2O.
0.2784 gr. „ 0.3256 gr. AgCl.

Trouvé: C 64.06 %; H 3.34 %; Cl 28.97 %.
Calculé pour $C_{26}H_{16}OCl_4$: C 64.19 %; H 3.29 %; Cl 29.21 %.

Poids moléculaire: 0.7717 gr. dans 14.724 gr. de benzène. Elévation du pt. d'éb. 0.300.

Trouvé: 467.
Calculé: 486.

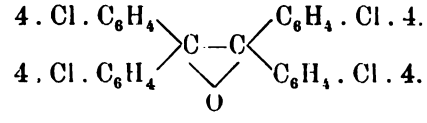
Ces chiffres s'adaptent à la formule $C_{26}H_{16}OCl_4$.

Pour déterminer la constitution le produit fut oxydé par l'acide chromique dans l'acide acétique. Il se forme alors de la 4 . 4′ . dichlorobenzophénone:

1 gr. du produit fut oxydé par 0.5 gr. d'acide chromique; puis versé dans l'eau, le résidu filtré et recristallisé dans l'alcool. Point de fusion 147°; un mélange de ce produit avec la 4 . 4′ . dichlorobenzophénone avait le même pt. de fus. Rendement 0.97 gr.; c . à . a:

1 mol. du $C_{26}H_{16}OCl_4$ ⟶ 1.87 mol. de la 4 . 4′ dichlorobenzophénone.

Il y a donc dans la molécule deux restes de $4 . Cl . C_6H_4 - \underset{\wedge}{C} - C_6H_4 . Cl . 4$; la formule est donc probablement la suivante:



α-4 . 4′ . 4″ . 4‴ . tétrachlorobenzopinacoline.

La manière dont le produit se comporte, lorsqu'on le chauffe avec du chlorure d'acétyle est conforme à cette formule. Chauffé à 100° avec du chlorure d'acétyle, il se transforme en

$(4 . Cl . C_6H_4)_3C - CO . C_6H_4 . Cl . 4$. la β-4 . 4′ . 4″ . 4‴ . tétrachlorobenzopinacoline, pt. de fus. 194°; mélangé avec la 4 . 4′ . 4″ . 4‴ . tétrachlorobenzopinacoline, le pt. de fus. ne changeait pas. En faisant bouillir le produit avec une solution alcoolique de potasse caustique [1]) il se formait de l'acide p-chlorobenzoïque et du 4 . 4′ . 4″ . trichlorotriphénylméthane, qui furent reconnus à leur pt. de fus. Mélangé avec l'acide p-chlorobenzoïque, respectivement avec le 4 . 4′ . 4″ . trichlorotriphénylméthane les pt. de fus. ne changeaient pas.

---

[1]) Ce Rec. 24 p. 122.

Dans cette réaction il ne s'est pas formé de β-tétrachlorobenzopinacoline, du moins pas en quantité appréciable. Son absence fut prouvée de la manière suivante [1]:

Le produit de réduction, étant débarrassé par l'extraction à l'alcool du dichlorobenzhydrol et du dichlorodiphénylméthane, le résidu fut dissout dans le benzène, filtré, et après évaporation du benzène, bouilli avec une solution alcoolique de potasse caustique [2]) pendant 2 heures. Après, il fut versé dans l'eau, et la plus grande quantité évaporée au bain-marie pour chasser l'alcool. Alors il fut filtré et l'on ajouta au filtrat de l'acide chlorhydrique; il n'y eut point de précipité, même après une journée; l'acide p-chlorobenzoïque était donc absent, et par conséquent aussi la β-tétrachlorobenzopinacoline.

Dans cette transformation de la tétrachlorobenzopinacoline α en tétrachlorobenzopinacoline-β, un groupe ClC_6H_4 change de place; la position relative de l'atome de chlore est restée la même avant et après la migration, donc cette trans position est entièrement conforme à la règle, que j'ai déduite des cas précédents, c. à. d. que le noyau est lié avec le même atome de carbone après et avant la migration.

Voilà donc une véritable transposition atomique; il ne reste que la question: la transposition atomique est-elle intermoléculaire ou intramoléculaire? M. Meerburg se propose de résoudre cette question. Le résultat de ses recherches sera publié plus tard.

Deventer, Nov. 1906.

Labor. de chimie de l'école moyenne.

---

[1]) Voir ce Rec. 24 p. 119.

[2]) Ce Rec. 24 p. 122.

Sur la chaleur de formation de quelques composés organiques fluorés [1]),

PAR *M.* FRÉD. SWARTS.

Depuis que BERTHELOT et MOISSAN ont déterminé la chaleur de formation de l'acide fluorhydrique, on a pu établir la quantité d'énergie dégagée dans la formation de la plupart des combinaisons minérales du fluor.

Par contre, au moins à ma connaissance, nous ne savons encore rien de l'énergie développée dans la formation des combinaisons organiques de cet halogène. Le traité de thermochimie de BERTHELOT, édité en 1897, ne fournit aucune indication à ce sujet. Dans le Chemische Centralblatt, je n'ai également rencontré aucune mention relative à la thermochimie des combinaisons organiques fluorées, pas plus que dans la nouvelle édition des Tabelle de LANDOLT.

Dans un travail de MINET sur le four électrique, paru dans le Moniteur scientifique en 1905, page 589, on trouve, il est vrai, que la chaleur de formation d'un quart de molécule-gramme de tétrafluorure de carbone est de 33.4 calories, mais comme il est dit qu'il s'agit du corps à l'état solide et que le fluorure de carbone est un gaz, il y a probablement là une erreur typographique. Je n'ai

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 8, pp. 557—577, 1906.

d'ailleurs pu retrouver où MINET avait puisé ce renseignement.

Dans le cours de mes recherches sur les composés organiques du fluor, j'ai eu déjà, à maintes reprises, l'occasion de reconnaître combien l'affinité du fluor pour le carbone est plus grande que celle des autres halogènes.

Mais il manquait des données numériques pour pouvoir comparer utilement à cet égard le fluor avec ses congénères, ainsi qu'avec l'oxygène.

J'ai cru qu'il pourrait être intéressant de combler cette lacune et, aujourd'hui que nous possédons un nombre relativement considérable de combinaisons organiques du fluor, j'ai cherché à établir la chaleur de formation de quelques-unes d'entre elles.

J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie le résultat de mes premières recherches.

Elles ont porté sur des combinaisons ne renfermant pas d'halogènes autres que le fluor, afin d'éviter l'influence que la présence de ces éléments pourrait avoir sur l'énergie dégagée dans la fixation du fluor sur le noyau carbonique.

La chaleur de formation de ces composés a été déterminée en les brûlant dans l'oxygène comprimé, suivant la méthode de BERTHELOT.

La bombe que j'ai utilisée est celle du Dr. LANGBEIN [1]), à revêtement intérieur de platine, construite par FR. HUGERSHOFF. L'isolement de l'une des tiges de platine auxquelles est fixé le fil servant à l'allumage a été obtenu à l'aide d'une plaque de fluorine compacte, aucun matériel siliceux ne pouvant entrer dans la construction de la bombe.

Le joint entre le couvercle et le corps de la bombe était disposé de telle sorte que l'acide fluorhydrique produit dans la combustion ne pût venir en contact avec l'anneau de plomb, dont l'écrasement doit assurer la fermeture hermétique de l'appareil.

---

[1]) LANGBEIN, Zeitschr. für angewandte Chemie, 1900, p. 235.

L'oxygène employé a également été fourni par la maison Hugershoff.

On rencontre aujourd'hui d'assez grandes difficultés à se procurer de l'oxygène convenant aux mesures calorimétriques. En Belgique, l'oxygène comprimé que l'on trouve dans le commerce est obtenu par voie électrolytique et renferme de l'hydrogène, ce qui rend son emploi impossible.

Au contraire, l'oxygène que j'ai utilisé était entièrement exempt d'hydrogène et de substances organiques volatiles. J'en ai fait passer 12 litres à travers un tube à combustion rempli d'oxyde de cuivre et chauffé au rouge. Les appareils usuels pour le dosage de l'eau et de l'anhydride carbonique placés à la suite de ce tube n'ont subi aucune variation de poids.

Le calorimètre dont je me suis servi est celui de Langbein, construit par Fr. Hugershoff; le thermomètre, divisé au $^1/_{50}$, permettait d'apprécier le $^1/_{500}$ de degré.

Les mesures ont été faites dans un local convenablement isolé au point de vue thermique et dont la température était maintenue pendant la saison froide aux environs de 17°, par un chauffage au gaz. Autant que possible, toutes les déterminations calorimétriques ont été obtenues à une température plus élevée de 1 à 2 degrés.

Pour établir la valeur en eau du calorimètre, j'ai fait une série de combustions de substances dont la chaleur de formation est bien connue. J'avais d'abord essayé de calibrer le calorimètre en y introduisant de l'eau, de masse et de température connues, mais les résultats que m'a donnés cette méthode concordent mal entre eux.

Les substances qui m'ont servi au calibrage sont l'acide benzoïque et la naphtaline. Elles ont été très soigneusement purifiées par cristallisations répétées. J'ai adopté pour chaleur de combustion sous volume constant de 1 gramme de ces corps, les valeurs établies récemment par E. Fischer [1]), soit

[1]) Fischer und Wrede, Sitzungsberichte der königl. preuss. Akad., avril 1904.

6354.9 calories pour l'acide benzoïque, 9667.8 calories pour la naphtaline.

Neuf mesures calorimétriques faites avec l'acide benzoïque ont conduit à la valeur en eau moyenne de 433.43 cal.

Dix mesures faites avec de la naphtaline ont donné une valeur en eau de 433.52 cal.

La moyenne pour les deux séries est de 433.475, valeur que j'ai définitivement adoptée.

Dans toutes les mesures calorimétriques, la correction relative au rayonnement a été calculée par la formule de Regnault-Pflaundler:

$$\sum \Delta t = \frac{v - v'}{\tau - \tau'} \left(\sum_{1}^{n-1} \vartheta + \frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2} - n\tau \right) + nv.$$

Sauf un, tous les corps que j'ai mis en œuvre sont liquides, ce qui complique quelque peu le manuel opératoire.

Pour la combustion des liquides, Langbein préconise l'emploi d'une petite bouteille en platine. Sur le col s'adapte un anneau en platine à l'aide duquel on tend sur l'ouverture de la fiole une mince pellicule de collodion. On assure ainsi la fermeture de la bouteille.

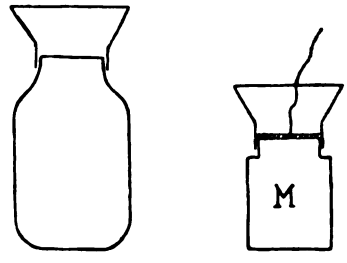
Je n'ai pas toujours eu à me louer de l'emploi de ce dispositif. Il arrive fréquemment que lors de la mise à feu le collodion seul brûle. De plus, lorsque le flacon renferme des substances volatiles qui dissolvent le collodion, la pellicule se ramollit rapidement et souvent se déchire; le liquide s'évapore dans la bombe et l'opération est perdue.

Après de nombreux tâtonnements, je me suis arrêté à un dispositif qui m'a donné d'excellents résultats et que je crois avantageux de décrire.

J'ai remplacé l'anneau de platine de la fiole de Langbein par un petit entonnoir en platine. Sa partie cylindrique, de 5 millimètres de hauteur, s'adapte exactement au goulot de la fiole, goulot dont la portion cylindrique n'a que 3 millimètres de hauteur environ. La partie conique de

l'entonnoir a environ 7 millimètres de hauteur et 15 millimètres de diamètre à la base supérieure. La fermeture de la bouteille est assurée par une lamelle de naphtaline, qu'on réalise de la manière suivante:

On place l'entonnoir sur un petit mandrin en cuivre bien poli M, présentant à 2 millimètres de son extrémité un ressaut destiné à maintenir l'entonnoir. On chauffe ensuite légèrement celui-ci et l'on y coule une petite quantité de naphtaline, de manière à remplir la cavité cylindrique sur une hauteur de $^1/_2$ à 1 millimètre (voir figure).



Dans la naphtaline encore fondue, on plonge rapidement l'extrémité d'un fil de coton, de 5 à 6 centimètres de long et dont on a établi le poids au préalable.

La naphtaline, en se figeant, fixe le fil. On sépare alors l'entonnoir du mandrin. Si celui-ci est bien propre, la naphtaline n'y adhère pas.

On pèse ensuite l'entonnoir ainsi préparé; connaissant le poids de la pièce de platine et celui du fil, on en déduit celui de la naphtaline.

L'entonnoir muni de son opercule est placé sur la fiole renfermant le liquide que l'on veut brûler. En pressant légèrement, on engage le bord tranchant du goulot de la bouteille dans la naphtaline et l'on assure une fermeture absolument hermétique.

Pour obtenir la mise à feu, la fiole étant mise en place dans le support dont est muni le couvercle de la bombe, on noue l'extrémité libre du fil de coton autour d'un fil

de platine très fin, tendu entre les deux tiges de platine du couvercle.

L'inflammation s'obtient comme d'habitude en lançant un courant électrique à travers le fil, lequel est porté à l'incandescence, enflamme le coton et fond au point d'attache de celui-ci; le courant s'interrompt ainsi automatiquement. La quantité de chaleur introduite dans la bombe pour provoquer l'incandescence du fil de platine est négligeable.

Les avantages de cette disposition sont les suivants: 1° il ne se produit pas de ratés dans l'inflammation; 2° la naphtaline en combustion tombant dans le liquide à brûler en assure la mise à feu.

Dans les calculs, il fut naturellement tenu compte de la chaleur dégagée par cette combustion auxiliaire.

La chaleur de combustion du fil de coton servant de mèche avait été établie une fois pour toutes; elle était de 3992 calories par gramme.

Dans la combustion des substances organiques fluorées, tout l'halogène passe à l'état d'acide fluorhydrique, dont j'ai assuré l'absorption en introduisant dans la bombe 50 centimètres cubes d'eau, quantité considérable par rapport à l'acide fluorhydrique formé. J'ai employé un poids d'eau aussi important afin de pouvoir faire entrer dans les calculs relatifs à la chaleur de formation, la grandeur thermique constante HFl. Aq.

Avant d'entamer l'étude des chaleurs de combustion des composés fluorés, je me suis assuré, par des dosages gravimétriques, que dans les combustions exécutées dans l'oxygène comprimé, le fluor se retrouve intégralement sous forme d'acide fluorhydrique dans l'eau que renferme la bombe.

C'est ainsi que dans une combustion faite avec 2 grammes de trifluortoluol, l'un des composés les plus riches en fluor que j'aie étudiés, j'ai trouvé 38.85 % de fluor, alors que la théorie en exige 39.04. Avec l'alcool bifluoré, qui renferme 47.05 % de fluor, j'ai obtenu, dans une combustion faite avec 3 grammes de produit, 46.87 % de fluor.

La formation d'acide fluorhydrique a pour conséquence une légère augmentation dans la durée de la période de combustion. Après l'ascension rapide du thermomètre pendant la période de déflagration, on constate que la chute du thermomètre ne prend pas aussi rapidement que dans les combustions habituelles l'allure régulière qui caractérise le refroidissement par rayonnement. Ce fait est dû à la perturbation dans le refroidissement qu'amène la dissolution de l'acide fluorhydrique.

La durée de la combustion n'est cependant pas augmentée considérablement; je n'ai jamais dépassé trente-cinq minutes, y compris la période préparatoire et la période de refroidissement régulier, dont l'observation sert à établir le terme de correction.

Pour connaître la quantité d'acide nitrique formée dans la combustion, j'ai titré l'eau acidulée que renfermait la bombe après combustion. Le seul indicateur qui convienne en présence de HFl est la phénolphtaléine. Il faut donc, avant de commencer le titrage, chasser l'acide carbonique dissous que renferme l'eau. Pour éviter de perdre par évaporation une partie de l'acide fluorhydrique, j'ajoute, avant de chauffer, une quantité de potasse titrée suffisante pour transformer l'acide fluorhydrique en fluorure acide de potassium. Je porte alors lentement le liquide jusqu'au voisinage de sa température d'ébullition et j'achève le titrage. Le titre en acide nitrique s'obtient en défalquant du titre total le titre en acide fluorhydrique, déduit de la quantité de composé fluoré brûlée. Dans un grand nombre d'expériences, j'ai d'ailleurs contrôlé la combustion en dosant gravimétriquement le fluor sous forme de $CaFl_2$.

Toutes les substances que j'ai brûlées ont été très soigneusement purifiées et analysées. Malgré les précautions prises, l'acide difluoracétique renfermait 0.004 d'eau dont il a été tenu compte dans le calcul des chaleurs de combustion.

Les chaleurs de formation ont été déduites des chaleurs de combustion en ramenant à l'état initial: carbone diamant, fluor, hydrogène et oxygène gazeux.

Les chaleurs de formation des produits de combustion que j'ai fait intervenir dans les calculs sont celles fournies par BERTHELOT: soit 94.3 cal. pour CO_2, 69 cal. pour l'eau, 50.3 pour HFl . Aq.

Les composés fluorés étudiés sont les suivants:

Trifluortoluol	$C_6H_5 . CFl_3$
Acide m. trifluortoluique.	$Fl_3C . C_6H_4 . CO_2H$
Acide fluoracétique. . .	$CH_2Fl . CO_2H$
Fluoracétate d'éthyle . .	$CH_2Fl . CO_2 . C_2H_5$
Alcool bifluoré	$CHFl_2 . CH_2OH$
Acétate de difluoréthyle .	$CHFl_2 . CH_2 . CO_2CH_3$
Acide difluoracétique . .	$CHFl_2 . CO_2H$
Difluoracétate d'éthyle .	$CHFl_2 . CO_2 . C_2H_5$

Trifluortoluol $C_6H_5 . CFl_3$. Poids moléculaire: 146.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigé).	ϑ_1 (corrigé).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour naphtaline, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories)
	gr.	gr.	gr.	gr.							
1	1.37348	0.0593	0.0036	—	2724.92	20.302	17.318	2.984	0.031	589.22	5552.4
2	1.3267	0.0778	0.0031	—	2724.50	19.752	16.820	2.932	0.055	765.23	5557.3
3	1.1316	0.1135	0.0032	—	2730.93	19.696	17.026	2.670	0.024	1082.78	5544.6
4	1.5277	—	0.0035	0.0029	2723.85	20.284	17.189	3.095	0.018	22.29	5536.4
											Moyenne: 5547.7

La combustion 4 a été faite avec un produit différent de celui ayant servi aux trois premières.

Chaleur de combustion sous pression constante. . 810.25 cal.
Chaleur de formation. . . . . 69.75 cal.

m. trifluortoluique $CFl_3 . C_6H_4 . CO_2H$. Poids moléculaire : 190.

	Poids de camphre.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigé).	ϑ_1 (corrigé).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour camphre, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
	gr.	gr.									
B	0.1618	0.0044	—	2718.55	19.967	17.282	2.685	0.0204	1528.29	4227.2	
B	0.1662	0.0032	—	2730.71	19.1436	17.019	2.1246	0.006	1558.94	4247.6	
B	0.1562	0.0038	—	2718.05	19.2066	17.221	1.9856	0.0075	1492.41	4249.2	
										Moy. de 2 et 3 4248.4	807.19

L'échantillon 1 avait été purifié par distillation; les échantillons 2 et 3 ont été en outre sublimés. Je les considère comme plus purs; c'est pourquoi j'ai pris la moyenne des deux chaleurs de combustion qu'ils m'ont fournies.

L'acide trifluortoluique étant solide, a été brûlé dans une capsule; son inflammation a été assurée par une amorce de camphre.

Chaleur de combustion sous pression constante . . 806.90 cal.
Chaleur de formation . . . . . 167.2 cal.

Acide fluoracétique $CH_2Fl . CO_2H$. Poids moléculaire : 78.

	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigé).	ϑ_1 (corrigé)	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour naphtaline, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
	gr.	gr.	—								
5	0.1828	0.0036	—	2741.02	19.6684	17.5753	2.0931	0.061	1785.15	2192.9	
	1.1509	0.0027	—	2733.50	18.5824	16.5084	2.0744	0.0125	1477.41	2189.7	
	0.1871	0.003	—	—	17.6823	15.634	2.0483	0.0182	1829.76	2197.7	
										Moyenne: 2193.4	171.08

Chaleur de combustion sous pression constante . . 170.79 cal.
Chaleur de formation . . . . . 187.11 cal.

Fluoracétate d'éthyle $CH_2Fl.CO_2.C_2H_5$ Poids moléculaire: 10[illegible]

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigé).	ϑ_1 (corrigé).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour naphtaline, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).
	gr.	gr.	gr.	gr.							
1	1.4237	—	0.005[illegible]	0.0002	2614.30	21.2121	18.6404	2.5717	0.01[illegible]8	30.45	4726.3
2	1.0744	—	0.005	0.0006	2685.77	20.241	18.343	1.898	0.0159	30.07	4756.5
3	1.2010	—	0.0049	0.0008	2673.35	20.9016	18.7615	2.1401	0.011	30.01	4740.7
4	1.2186	—	0.0059	0.001	2703.83	20.606	18.465	2.141	0.006	31.31	4738.9
5	1.2758	—	0.0055	0.0005	2699.30	20.210	18.1392	2.0708	0.0103	34.30	4748.2
6	1.8600	0.0484	0.0033	—	2729.6	20.608	17.207	3.401	0.0371	497.72	4733.9
											Moyenne: 4741.1

Chaleur de combustion sous pression constante . . . 502.84 cal.
Chaleur de formation . . . . . 131.66 cal.

Alcool bifluoré $CHFl_2.CH_2OH$. Poids moléculaire: 82.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigé).	ϑ_1 (corrigé).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour naphtaline, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).
	gr.	gr.	gr.	gr.							
1	1.5409	—	0.0036	0.0023	2726.62	18.746	17.051	1.691	0.003	30.53	2984.8
2	1.4695	—	0.0041	0.0032	2726.50	17.899	16.2723	1.6253	0.0014	39.21	2988.3
3	1.4727	—	0.0041	0.0007	2726.21	17.8982	16.2707	1.6275	0.00014	25.11	2999.7
4	1.9640	0.1704	0.0012	—	2728.2	20.522	17.788	2.734	0.031	1652.1	2999.5
5	2.086	0.1163	0.0032	—	2725.65	20.2419	17.546	2.6959	0.029	1141.2	3008.9
											Moyenne: 2996.2

Chaleur de combustion sous pression constante . . . 245.7 cal.
Chaleur de formation . . . . . 111.9 cal.

e de difluoréthyle. $CHFl_2.CH_2.O.CO.CH_3$. Poids moléculaire: 124.

Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigé).	ϑ_1 (corrigé).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction totale pour naphtaline, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
gr.	gr.									
0.0845	0.0030	—	2729.38	20.2505	17.1036	3.1469	0.0457	822.05	3678.7	
0.1239	0.0028	—	2733.43	22.9098	19.2674	3.6424	0.0902	1221.31	3669.6	
0.1048	0.0031	—	2737.97	20.613	17.606	3.007	0.0341	1029.76	3671.5	
									Moyenne: 3673.27	**455.48**

Chaleur de combustion sous pression constante . . 456.06 cal.
Chaleur de formation . . . . . 159.8 cal.

ide difluoracétique $CHFl_2.CO_2H$. Poids moléculaire: 96.

Je ne suis pas parvenu à obtenir l'inflammation de l'acide difluoracétique par la chute de naphtaline en combustion dans ce liquide. J'ai réussi à provoquer la combustion en plaçant dans la fiole de platine un petit rouleau de papier à filtrer, servant de mèche et sur lequel venait tomber la naphtaline enflammée. Le papier employé était du papier lavé aux acides chlorhydrique et fluorhydrique, soigneusement dégraissé et séché pendant un jour à l'étuve. La chaleur de combustion de ce combustible auxiliaire était de 4175 cal. au gramme. Le poids d'acide difluoracétique indiqué au tableau est le poids réel d'acide contenu dans l'échantillon (voir plus haut).

Poids du papier.	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigé).	ϑ_1 (corrigé).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma\Delta t$.	Correction totale pour papier, naphtaline, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion moléculaire sous volume constant (en grandes calories).
gr.	gr.	gr.								
0.2082	0.1058	0.0029	2727.38	19.5262	17.090	2.4362	0.0151	1910.72	1405.5	
0.1775	0.0546	0.0038	2727.83	19.9137	17.848	2.0657	0.023	1386.77	1409.6	
0.1771	0.0623	0.003	2729.15	19.796	18.070	1.726	0.0276		1407.9	
									Moyenne: 1407.7	**135.14**

Chaleur de combustion sous pression constante . . 135.43 cal.
Chaleur de formation . . . . . 152.77 cal.

Difluoracétate d'éthyle $CHFl_2 . CO_2 . C_2H_5$. Poids moléculaire:

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphtaline.	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	ϑ_n (corrigé)	ϑ_1 (corrigé).	$\vartheta_n - \vartheta_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour naphtaline, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories)
	gr.	gr.	gr.							
1	2 1901	0.0730	0.003	2730.80	20.687	17.484	3.203	0.0449	691.36	3725.5
2	2.1855	0.0734	0.0033	2729.62	20.7461	17.548	3.1981	0.0436	693.67	3731.8
3	1.5320	0.0527	0.0033	2730.55	19.7826	17.5440	2.2386	0.0353	517.74	3726.6
										Moyenne: 3727.9

Chaleur de combustion sous pression constante . . 463.84 cal.
Chaleur de formation . . . . . 152.04 cal

Le tableau suivant permet la comparaison des chaleurs de formation des dérivés fluorés étudiés avec celles des composés hydrogénés correspondants.

Formules.	Chaleurs de formation en grandes calories.	Différence des chaleurs de formation.	Variation dans la chaleur de formation provoquée par la substitution d'un atome d'hydrogène par le fluor
$C_6H_5 . CH_3$	2.3	67.45	22.48
$C_6H_5 . CFl_3$	69.75		
$CH_3 . C_6H_4 . CO_2H$ 1.3	98.9	67.72	22 57
$CFl_3 . C_6H_4 . CO_2H$ 1.3	166.62		
$CH_3 . CO_2H$ solides	119.7	17.41	17.41
$CH_2Fl . CO_2H$ solides	137.11		
$CH_3 . CO_2C_2H_5$	116.1	15.56	15.56
$CH_2Fl . CO_2 . C_2H_5$	131.66		

Formules.	Chaleurs de formation en grandes calories.	Différence des chaleurs de formation.	Variation dans la chaleur de formation provoquée par la substitution d'un atome d'hydrogène par le fluor.
$CH_3 . CH_2OH$	69.9	42.0	21.
$CHFl_2 . CH_2OH$	111.9		
$CH_3 . CH_2 . CO_2 . CH_3$	116.1	42.3	21.15
$CHFl_2 . CH_2 . CO_2 . CH_3$	159.8		
$CH_3 . CO_2H$ liquides	117.2	35.57	17.78
$CHFl_2 . CO_2H$ liquides	152.77		
$CH_3 . CO_2 . C_2H_5$	116.1	35.94	17.97
$CHFl_2 . CO_2 . C_2H_5$	152.04		
$CH_3 . CO_2 . C_2H_5$	116.1	43.7	21.88
$CH_3 . CO_2 . CH_2 . CHFl_2$	159.8		

S'il serait prématuré de déduire de ces données, encore trop peu complètes, des conclusions générales sur l'énergie dégagée dans la fixation du fluor sur le carbone, l'examen de ce tableau nous fournit cependant quelques observations intéressantes.

Nous reconnaissons tout d'abord que le voisinage immédiat de l'oxygène a une influence déprimante sur l'énergie dégagée dans la substitution du fluor à l'hydrogène. Nulle dans l'acide m. toluique, où le méthyle et le carboxyle sont fort distants l'un de l'autre, et dans lequel la métaposition paralyse l'influence de voisinage, cette action devient très manifeste pour les dérivés fluorés de l'acide acétique. Il semble que ce soit surtout l'oxygène carbonylique du carboxyle qui intervienne, comme le montre fort bien la comparaison entre les données thermiques fournies par les

deux corps isomères: l'acétate de difluoréthyle et le difluoracétate d'éthyle. [1])

Pour l'alcool bifluoré et l'acétate de difluoréthyle, comparés aux dérivés hydrogénés correspondants, la différence de 21 cal. se rapproche de 22.5. écart trouvé entre les chaleurs de formation du trifluortoluol et de l'acide trifluortoluique d'une part, le toluol et l'acide m. toluique, d'autre part.

Il semble, en outre, que la préexistence d'un atome de fluor sur l'atome de carbone, siège d'une nouvelle substitution fluorée, n'influe pas sur la variation d'énergie conséquente à cette substitution, ainsi que le démontrent les données thermiques relatives aux acides acétique, monofluoracétique et difluoracétique.

Nous remarquons encore que la différence entre les chaleurs de formation de l'acide difluoracétique et de l'acide acétique est la même que celle que présentent les éthers éthyliques de ces deux acides. La substitution de l'hydrogène basique par l'éthyle ne paraît donc pas influencer l'affinité du fluor pour le carbone du radical acide.

De même, entre l'acétate de difluoréthyle et l'acétate d'éthyle existe la même relation thermochimique qu'entre l'alcool difluoré et l'alcool. Ici c'est la chaleur de formation des radicaux alcooliques qui intervient seule.

L'acétate et le difluoracétate d'éthyle sont irréguliers; la différence entre leurs chaleurs de formation n'est que de 15.56 cal., tandis qu'elle atteint 17.41 cal. pour les deux acides. Il ne sera peut-être pas inutile de rappeler ici combien l'acétate d'éthyle est aberrant au point de vue thermochimique, au point que J. Thomson [2]) croit qu'il

---

[1]) Il n'est donc pas indifférent que dans un éther composé le fluor soit fixé dans le radical acide ou dans le radical alcoolique. On sait qu'il n'en est pas de même pour le méthyle: il a été démontré par J. Thomson que le formiate d'éthyle et l'acétate de méthyle, le propionate de méthyle et le formiate de propyle ont des chaleurs de formation très voisines. L'acétate d'éthyle fait exception à cette règle.

[2]) Thomson, Thermochemische Untersuchungen, t. IV, p. 310.

y aurait lieu de lui assigner une structure différente de celle des autres éthers composés.

Des anomalies du même genre, mais de signe contraire, se retrouvent d'ailleurs chez les dérivés chlorés de l'acide acétique. La chaleur de formation de l'acide chloracétique est supérieure de 6.2 cal. à celle de l'acide acétique: la différence s'élève à + 13.6 cal. pour les éthers de ces acides.

L'écart entre les chaleurs de formation des combinaisons fluorées et hydrogénées est en moyenne de 20 calories. La substitution fluorée par l'action directe du fluor sur le composé hydrogéné dégagerait donc environ 20 + 38.5 = 58.5 calories par atome d'hydrogène remplacé.

Cet effet thermique énorme nous fait concevoir aisément pourquoi le fluor réagit avec une telle violence sur les substances organiques. L'élévation de température considérable que détermine la substitution donne à la réaction une vitesse explosive et la molécule organique est détruite complètement à la haute température à laquelle elle est portée.

Dans un prochain travail, je donnerai les chaleurs de combustion d'une série de composés fluorés à fonction basique, ainsi que de combinaisons aromatiques portant l'atome du fluor sur le noyau.

Gand, le 1er juillet 1906.

Univ. de Gand, Lab. de chimie générale.

TABLE ALPHABETIQUE DES AUTEURS.

A.

Page

ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BLANKSMA (J. J.). Les dérivés benzaliques des sucres et des glucosides 153

—— Dérivés benzaliques et toluyliques des oxyacides . . . 162

B.

BLANKSMA (J. J.). Nitration du nitro-métaxylène symétrique . . 165

—— Sur l'introduction d'atomes d'halogène dans le noyau benzénique pendant la réduction de corps aromatiques nitrés . 365

—— Préparation de l'hexanitrodixylylamine symétrique . . . 373

—— Voir: ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BLANKSMA (J. J.).

—— Voir: JAEGER (F. M.) et BLANKSMA (J. J.).

D.

DAM (W. VAN). Sur le dosage de l'azote dans les salpêtres . . 291

DORP (W. A. VAN) et DORP (G. C. A. VAN). Sur les chlorures des acides fumarique et maléique et sur quelques-uns de leurs dérivés 96

DORP (G. C. A. VAN). Voir: DORP (W. A. VAN).

DUGUET (M.). Sur les écarts constatés dans les points de fusion de quelques nouvelles amides dérivant des acides sulfoniques aliphatiques 213

E.

ENKLAAR (J. E.). Nouvelles recherches sur l'action des bases sur l'hydrate de chloral 297

Page.

EYDMAN FILS (F. H.). Sur la colorimétrie et sur une méthode pour déterminer la constante de dissociation des acides . . 83

EYKEN (P. A. A. F.). Sur la présence de guajol dans un bois odorant de la Nouvelle Guinée 40

—— Sur l'essence du bois de Gonystylus Miquelianus, T. & B. 44

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.) et FRIEDMANN (H.). Les amides des acides α et β aminopropionique 75

FRIEDMANN (H.). Voir : FRANCHIMONT (A. P. N.) et FRIEDMANN (H.).

H.

HENRY (LOUIS). Observations sur l'état moléculaire de l'eau, sa constitution chimique et la valeur relative des deux unités d'action chimique de l'atome d'oxygène 124

—— Observations au sujet de la fonction alcool 138

HOLLEMAN (A. F.). Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène. (Dixième Mémoire). Nitration des dibromobenzènes 183

—— Note sur la préparation de la pinacone 206

—— Recherches sur les corps aromatiques fluorés. (Quatrième Communication) 330

—— et SLUITER (C. H.). Nitration de l'acétanilide 208

J.

JAEGER (F. M.). Sur les éthers-sels des acides gras avec la Cholestérine et la Phytostérine, et sur les phases liquides anisotropes des dérivés de la Cholestérine. 334

—— et BLANKSMA (J. J.). Sur les six tribromoxylènes isomères 352

JONG (A. W. K. DE). Analyse des alcaloïdes du coca de Java . 1

—— L'action du brome sur la cocaïne 7

—— La présence de québrachite dans le latex de Hevea brasiliensis. 48

—— Les transformations des sels de l'acide pyruvique. (Quatrième Mémoire) 229

—— Les alcaloïdes du coca 233

—— L'extration des feuilles de coca 311

JONGKEES (W. J. A.). Voir : WEERMAN (R. A.) et JONGKEES (W. J. A.).

M.

Page.

MONTAGNE (P. J.). Sur les transpositions atomiques intramoléculaires. (Quatrième Mémoire). Transposition atomique intramoléculaire chez les oximes aromatiques (migration selon M. Beckmann) 376

—— Sur les transpositions atomiques intramoléculaires. (Cinquième Mémoire). Transformation de la 4.4'.4''.4'''. tétrachlorobenzopinacoline en s-4.4'.4''.4'''. tétrachlorotétraphényléthane . . 379

—— Sur les transpositions atomiques intramoléculaires. (Sixième Mémoire). Transformation de l'α-4.4'.4''.4'''. tétrachlorobenzopinacoline en β-4.4'.4''.4'''. tétrachlorobenzopinacoline . . . 411

MULDER (A.). Synthèse de quelques amines secondaires mixtes, selon la méthode de Hinsberg 104

—— Synthèse de quelques dérivés alkylés de la 2. 4. dinitraniline et de deux isopropyl. 2. 4. 6. trinitranilines 108

—— Oxydation des 2. 4. dinitranilines avec de l'anhydride chromique 117

—— Préparation de quelques hexanitrodiphénylamines . . . 121

R.

REYST (J. J.). L'huile de coco. Contribution à l'étude des graisses et des acides gras 271

S.

SLUITER (C. H.). Nitrosophénol ou quinone-oxime 8

—— Voir: HOLLEMAN (A. F.) et SLUITER (C. H.).

SPRING (W.) Sur l'origine des nuances vertes des eaux de la nature et sur l'incompatibilité des composés calciques, ferriques et humiques en leur milieu 32

—— Sur un hydrate de soufre 253

SWARTS (FRÉD.). Sur l'acide difluorchloracétique 244

—— Sur la chaleur de formation de quelques composés organiques fluorés 415

T.

TAVERNE (H. J.). Les acides monosulfobenzoïques et leurs nitrodérivés obtenus par l'action de l'acide nitrique réel . . . 50

V.

Page.
VERMEULEN (H.). Sur la structure des dinitranisols 12

W.

WEERMAN (R. A.). L'action du méthanal sur la tétrahydroquinoléine 260
—— et JONGKEES (W. J. A.). Sur l'action de l'hypochlorite de sodium, et du brome et de l'alcoolate de sodium sur l'amide hydrocinnamique 238

TABLE ANALYTIQUE DES MATIERES.

A.

Acétanilide. Voir: $C_2H_4O_2$. *Acide acétique.*

Acétnitranilide. Voir: $C_2H_4O_2$. *Acide acétique.*

Acide aminopropionique. $C_3H_7O_2Az$. Les amides des acides α- et β-aminopropionique. A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 75—81.

Acide difluorchloracétique. $C_2HO_2ClFl_2$. Sur l'acide difluorchloracétique. Fréd. Swarts. 244—252.

Acide fumarique. $C_4H_4O_4$. Sur les chlorures des acides fumarique et maléique et sur quelques-uns de leurs dérivés. W. A. van Dorp et G. C. A. vau Dorp. 96—103.

[Préparation du chlorure de fumaryle, 96—97. Action du chlorure sur l'acide fumarique, 97—98. Préparation de l'acide fumarphénylamique 98, de l'acide fumarbenzylamique, 99. — Préparation du chlorure de maléyle, 99, de la maléinanilide, 102.]

Acide hydrocinnamique. $C_9H_{10}O_2$. Sur l'action de l'hypochlorite de sodium, et du brome et de l'alcoolate de sodium, sur l'amide hydrocinnamique. R. A. Weerman et W. J. A. Jongkees. 238—243.

Acide maléique. Voir: *Acide fumarique.*

Acide parapyruvique. Voir: *Acide pyruvique.*

Acide pyruvique. Les transformations des sels de l'acide pyruvique. A. W. K. de Jong. 229—232.

Acide sulfobenzoïque. $C_7H_6O_5S$. Les acides monosulfobenzoïques et leurs nitrodérivés obtenus par l'action de l'acide nitrique réel. H. J. Taverne. 50—74.

[Introduction, 50—51. Les trois acides monosulfobenzoïques, 51—59. Nitration des trois acides monosulfobenzoïques, 59—71. Remarques au sujet des résultats obtenus, 71—74.]

Alcool. Observations au sujet de la fonction „alcool". Louis Henry. 138—152.

[Notes de chimie classique, 138—139. Alcools assimilables à la potasse caustique, 139—141. Alcools assimilables à l'eau, 142—145. Action du chlorure d'acétyle sur les alcools de divers genres, 145—148. Expériences diverses, 148—152.]

Amines. Synthèse de quelques amines secondaires mixtes selon la méthode de Hinsberg. A. Mulder. 104—107.

[Préparation de l'éthyl. n. propylamine, de l'éthylisopropylamine et de la méthyl. n. propylamine.]

C.

Chaleur de formation. Sur la chaleur de formation de quelques composés organiques fluorés. Fréd. Swarts. 415—429.

Chloral. C_2HOCl_3. Nouvelles recherches sur l'action des bases sur l'hydrate de chloral. J. E. Enklaar. 297—310.

Cholestérine. $C_{27}H_{46}O$. Sur les éthers-sels des acides gras avec la cholestérine et la phytostérine, et sur les phases liquides anisotropes des dérivés de la cholestérine F. M. Jaeger. 334—351.

Coca. Analyse des alcaloïdes du coca de Java. A. W. K. de Jong. 1—6.

—— Les alcaloïdes du coca. A. W. K. de Jong. 233—237.

[L'influence de l'âge de la feuille sur la quantité des alcaloïdes, 233. L'influence de l'âge de la plante sur la quantité de l'alcaloïde dans les feuilles, 235. L'altération de l'alcaloïde avec l'âge de la feuille, 236.]

—— L'extraction des feuilles de coca. A. W. K. de Jong. 307—329.

[Introduction, 307. L'extraction froide des feuilles sèches avec du carbonate de sodium comme alcali, 315. Discussion des résultats obtenus par cette méthode, 320. Expériences pour améliorer le rendement de l'extraction avec du pétrole, 322. L'extraction

chaude des feuilles sèches avec du carbonate de sodium comme alcali, 324. Discussion des résultats obtenus, 326. L'extraction froide des feuilles fraîchement cueillies, 328.]

Cocaïne. $C_{17}H_{21}O_4Az$. L'action du brome sur la cocaïne. A. W. K. de Jong. 7.

Coco. L'huile de coco. Contribution à l'étude des graisses et des acides gras. J. J. Reyst. 271—290.

Colorimétrie. Sur la colorimétrie et sur une méthode pour déterminer la constante de dissociation des acides. F. H. Eydman Fils. 83—95.

Constante de dissociation. Voir: *Colorimétrie.*

Corps fluorés. Recherches sur les corps aromatiques fluorés. A. F. Holleman. 330—333.

[Préparation de la parafluoracétanilide 330, de l'orthofluoracétanilide 330, des trois fluorotoluènes 331.]

D.

Dinitraniline. $C_6H_5O_4Az_3$. Synthèse de quelques dérivés alkylés de la 2. 4. dinitraniline et de deux isopropyl. 2. 4. 6. trinitranilines. A. Mulder. 108—116.

—— Oxydation des 2. 4. dinitranilines avec de l'anhydride chromique. A. Mulder. 117—120.

Dinitranisol. $C_7H_6O_5Az_2$. Sur la structure des dinitranisols. H. Vermeulen. 12—31.

[Introduction, 12—13. Préparation des dinitranisols, 13—16. Réduction des dinitranisols, 16—21. Action du méthylate de sodium sur les dinitranisols, 21—22. Préparation des diméthoxynitrobenzènes, 23—28. Structure des dinitranisols, 28—31.]

Dosage de l'azote. Sur le dosage de l'azote dans les salpêtres. W. van Dam. 291—296.

E.

Eau. Observations sur l'état moléculaire de l'eau, sa constitution chimique et la valeur relative des deux unités d'action chimique de l'atome de l'oxygène. Louis Henry. 124—137.

Eaux de la nature. Sur l'origine des nuances vertes des eaux de la nature et sur l'incompatibilité des composés calciques, ferriques et humiques en leur milieu. W. Spring. 32—39.

G.

Glucosides. Voir: *Sucres.*

Gonystylène. $C_{15}H_{24}$.

Gonystyiol. $C_{15}H_{26}O$. Sur l'essence du bois de Gonystylus Miquelianus, T. & B. — P. A. A. F. Eyken. 44—47.

Guajol. $C_{15}H_{26}O$. Sur la présence de guajol dans un bois odorant de la Nouvelle Guinée. P. A. A. F. Eyken. 40—43.

H.

Hexanitrodiphénylamine. $C_{12}H_5O_{12}Az_7$. Préparation de quelques hexanitrodiphénylamines. A. Mulder. 120—123.

Hexanitrodixylylamine symétrique. $C_{16}H_{13}O_{12}Az_7$. Préparation de l'hexanitro-dixylylamine symétrique. J. J. Blanksma. 373—375.

N.

Nitration. Nitration du nitro-métaxylène symétrique. J. J. Blanksma. 165—182.

—— Nitration des dibromobenzènes. A. F. Holleman. 183—205. [Préparation du métadibromobenzène 184, de l'orthodibromobenzène 191, des dibromonitrobenzènes 193. Nitration quantitative du métadibromobenzène 201, de l'orthodibromobenzène 202. Discussion des résultats 203.]

—— Nitration de l'acétanilide. A. F. Holleman et C. H. Sluiter. 208—212.

Nitrosophénol. $C_6H_5O_2Az$. Nitrosophénol ou quinone-oxime. C. H. Sluiter. 8—11.

O.

Oxyacides. Dérivés benzaliques et toluiques des oxyacides. W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma. 162—164.

P.

Phytostérine. Voir: *Cholestérine.*

Pinacone. $C_6H_{14}O_2$. Note sur la préparation de la pinacone. A. F. Holleman. 206—207.

Q.

Québrachite. $C_7H_{14}O_6$. La présence de québrachite dans le latex de Hevea brasiliensis. A. W. K. de Jong. 48—49.

Quinone-oxime. Voir: *Nitrosophénol.*

R.

Réduction. Sur l'introduction d'atomes d'halogène dans le noyau benzénique pendant la réduction de corps aromatiques nitrés. J. J. Blanksma. 365—372.

[Réduction avec de l'acide chlorhydrique (bromhydrique) et de l'étain (du chlorure stanneux ou du zinc) du nitrobenzène, du nitrosobenzène et des trois nitrotoluènes; formation comme produits accessoires de dérivés amidés, contenant dans le noyau un atome d'halogène.]

S.

Soufre. Sur un hydrate de soufre. W. Spring. 253—259.

Sucres. Les dérivés benzaliques des sucres et des glucosides. W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma. 153—161.

[Condensation de l'aldéhyde benzoïque avec les pentoses 153, avec les hexoses 156, avec les glucosides 157. Dérivés de l'aldéhyde p. toluique 159, de l'aldéhyde cuminique 160, de l'aldéhyde salicylique 160.]

Sulfamides. Sur les écarts constatés dans les points de fusion de quelques nouvelles amides dérivant des acides sulfoniques aliphatiques. M. Duguet. 213—228.

T.

Tétrahydroquinoléine. L'action du méthanal sur la tétrahydroquinoléine. R. A. Weerman. 260—270.

Transposition intramoléculaire. Sur les transpositions atomiques intramoléculaires. (Quatrième Mémoire). Transposition atomique intramoléculaire chez les oximes aromatiques (migration selon M. Beckmann). P. J. Montagne. 376—378.

—— Sur les transpositions atomiques intramoléculaires. (Cinquième Mémoire). Transformation de la 4.4'.4''.4'''. tétrachlorobenzopinacoline en s-4.4'.4''.4'''. tétrachlorotétraphényléthane. P. J. Montagne. 379—410.

[4.4'. Dichlorobenzophénone et 2.4'. dichlorobenzophénone, 384. — 4.4'. Dichlorodiphényldichlorométhane, 389. — 4.4'. Di-

chlorodiphénylméthane, 390. — 4.4'.4''.4'''. Tétrachlorobenzopinacone, 392. — 4.4'.4''.4'''. Tétrachlorobenzopinacoline, 393. — Réduction de la 4.4'.4''.4'''. tétrachlorobenzopinacoline, 394. — 4.4'. Dichlorodiphénylchlorométhane, 400. — s-4.4'.4''.4'''. Tétrachlorotétraphényléthane, 401. — Benzhydrol, 402. — Diphénylchlorométhane, 403. — Diphénylbromométhane, 405. — s. Tétraphényléthane, 407. — Tétranitrotétraphényléthane, 408. — Tétraminotétraphényléthane, 409.]

Transposition intramoléculaire. Sur les transpositions intramoléculaires. (Sixième Mémoire.) Transformation de l'α-4.4.'4''.4'''. tétrachlorobenzopinacoline en β-4.4'.4''.4'''. tétrachlorobenzopinacoline. P. J. Montagne. 411—414.

Tribromoxylène. $C_8H_7Br_3$. Sur les six tribromoxylènes isomères. F. M. Jaeger et J. J. Blanksma. 352—363.

TABLE DES FORMULES DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On trouve sous la formule d'un acide ses dérivés, tels que ses sels, ses éthers, le chlorure, l'amide, la méthylamide etc., et de même sous celle d'une aldéhyde sa phénylhydrazone etc.

Groupe C_1.

1. III.

CH_4O_3S. Acide méthansulfonique. *M. Duguet.* Préparation de l'α. naphtylamide, 217.

Groupe C_2.

2. II.

$C_2H_4O_2$. Acide acétique. *A. F. Holleman* et *C. H. Sluiter.* Nitration de l'acétanilide, 210. Préparation de l'ortho- et de la paranitracétanilide, 210.

Acide acétique. *A. F. Holleman.* Préparation de la para- et de l'orthofluoracétanilide, 330.

2. III.

C_2HOCl_3. Chloral. *J. E. Enklaar* Action des bases sur l'hydrate de chloral, 297.

$C_2H_2O_2Fl_2$. Acide difluoracétique. *Fréd. Swarts.* Chaleurs de combustion et de formation, 425.

$C_2H_3O_2Fl$. Acide fluoracétique. *Fréd. Swarts.* Chaleurs de combustion et de formation, 423.

$C_2H_4OFl_2$. Alcool bifluoré. *Fréd. Swarts*. Chaleurs de combustion et de formation, 424.

$C_2H_6O_3S$. Acide éthansulfonique. *M Duguet*. Préparation de l'α. naphtylamide, 218.

2. IV.

$C_2HO_2ClFl_2$. Acide difluorchloracétique. *Fréd. Swarts*. Préparation, 245. Conductibilité électrique, 246. Ether éthylique, 248. Sels, 248.

Groupe C_3.

3. II.

$C_3H_4O_3$. Acide pyruvique. *A. W. K. de Jong*. Détermination de l'eau de cristallisation du parapyruvate de baryte, 229. Action du cyanure de potassium sur le pyruvate de baryte; formation d'un acide $C_7H_8O_7$.

3. III.

$C_3H_7O_2Az$. Acide α-aminopropionique. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann* Ether méthylique, 77. Amide, 78. Chlorhydrate, chloroplatinate et picrate de l'amide, 78—79.

Acide β-aminopropionique. *A P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Ether méthylique, 80. Amide, 80. Chlorhydrate, chloroplatinate et picrate de l'amide, 80—81.

$C_3H_8O_3S$. Acide α. propansulfonique. *M. Duguet*. Préparation de l'α. naphtylamide, 218.

Acide β. propansulfonique. *M. Duguet*. Préparation du chlorure, 215; de l'amide, 215; de la phénylamide, 216; de l'α. naphtylamide, 216.

Groupe C_4.

4. II.

$C_4H_4O_4$. Acide fumarique. *W. A. van Dorp* et *G. C. A. van Dorp*. Préparation du chlorure, 96. Action du chlorure sur l'acide fumarique, 97. Préparation de l'acide fumarphénylamique, 98; de l'acide fumarbenzylamique, 99.

$C_4H_4O_4$. Acide maléique. *W. A. van Dorp* et *G. C. A. van Dorp*. Préparation du chlorure, 101 ; de l'anilide, 102.

$C_4H_{11}Az$. Méthyl. n. propylamine. *A Mulder* Préparation, 104.

4. III.

$C_4H_6O_2Fl_2$. Acétate de difluoréthyle. *Fréd. Swarts*. Chaleurs de combustion et de formation, 425.

Difluoracétate d'éthyle. *Fréd. Swarts*. Chaleurs de combustion et de formation, 426.

$C_4H_7O_2Fl$. Fluoracétate d'éthyle. *Fréd. Swarts*. Chaleurs de combustion et de formation, 424.

$C_4H_{10}O_3S$. Acide butansulfonique normal. *M. Duguet*. Préparation de l'amide, 216; de la phénylamide, 217; de l'α. naphtylamide, 217.

Acide β. méthylpropan. α. sulfonique (isobutyl). *M. Duguet*. Préparation de l'α. naphtylamide, 218.

Groupe C_5.

5. II.

$C_5H_{13}Az$. Ethyl. n. propylamine. *A. Mulder*. Préparation, 104.

Ethyl. i. propylamine. *A. Mulder*. Préparation, 104.

5. III.

$C_5H_{12}O_3S$. Acide β. méthylbutan. δ. sulfonique (isoamyl). *M. Duguet*. Préparation de l'α. naphtylamide, 218.

Groupe C_6.

6. II.

$C_6H_4Br_2$. Méta-dibromobenzène. *A. F. Holleman*. Préparation, 184. Nitration, 193 et 201.

Ortho-dibromobenzène. *A. F. Holleman*. Préparation, 191. Nitration, 202.

$C_6H_{14}O_2$. Pinacone. *A. F. Holleman*. Préparation, 206.

6. III.

C_6H_5OAz. Nitrosobenzène. *J. J. Blanksma*. Réduction avec formation comme produit accessoire de chloraniline, 369.

$C_6H_5O_2Az$. Nitrosophénol. *C. H. Sluiter*. Sur la constitution du nitrosophénol et sa transposition en quinone-oxime, 8.

Nitrobenzène. *J. J. Blanksma*. Réduction avec formation comme produits accessoires d'o. et de p. chloraniline (bromaniline), 368.

$C_6H_6O_3S$. Acide phénylsulfonique. *A. Mulder*. Préparation de la méthyl-n-propylamide, 106, de l'éthyl-n-propylamide, 107, de l'éthyl-i-propylamide, 107.

Acide phénylsulfonique. *R. A. Weerman*. Préparation du disulfophényle-di-6-tétrahydroquinolylméthane, 265.

6. IV.

$C_6H_3O_2AzBr_2$. Méta-dibromonitrobenzène asymétrique. *A. F. Holleman*. Préparation, 193.

Méta-dibromonitrobenzène symétrique. *A. F. Holleman*. Préparation, 193.

Méta-dibromonitrobenzène vicinal. *A. F. Holleman*. Préparation, 193.

Ortho-dibromonitrobenzène asymétrique. *A. F. Holleman*. Préparation, 198.

Ortho-dibromonitrobenzène vicinal. *A F. Holleman*. Préparation, 198.

Groupe C_7.

7. II.

$C_7H_5Fl_3$. Trifluortoluène ($C_6H_5 . CFl_3$). *Fréd. Swarts*. Chaleurs de combustion et de formation, 422.

C_7H_7Fl. Orthofluorotoluène. *A. F. Holleman*. Préparation, 331.

Métafluorotoluène. *A. F. Holleman*. Préparation, 331.

C_7H_7Fl. Parafluorotoluène. *A. F. Holleman.* Préparation, 331.

$C_7H_8O_7$. α.γ. Lactone de l'acide α.γ. dioxybutane. α.α.γ. tricarbonique. *A. W. K. de Jong.* Préparation, 230.

$C_7H_{14}O_6$. Québrachite. *A. W. K. de Jong.* Présence dans le latex de Hevea brasiliensis, 48.

7. III.

$C_7H_5O_2Fl$. Acide orthofluorobenzoïque *A. F. Holleman.* Préparation, 332.

Acide métafluorobenzoïque. *A. F. Holleman.* Préparation, 332.

Acide parafluorobenzoïque. *A. F. Holleman.* Préparation, 332.

$C_7H_6O_5Az_2$. Dinitranisol α (1. 2. 4 [OCH_3 sur 1]). *H. Vermeulen.* Préparation, 13. Réduction, 16.

Dinitranisol β (1. 2. 6 [OCH_3 sur 1]). *H. Vermeulen.* Préparation, 13. Action du méthylate de sodium, 21.

Dinitranisol γ (1. 3. 6 [OCH_3 sur 1]). *H. Vermeulen.* Préparation, 14. Réduction, 18. Action du méthylate de sodium, 22.

Dinitranisol δ (1. 3. 4 [OCH_3 sur 1]). *H. Vermeulen.* Préparation, 14. Action du méthylate de sodium, 22.

Dinitranisol ε (1. 2. 3 [OCH_3 sur 1]). *H. Vermeulen.* Préparation, 14. Action du méthylate de sodium, 22.

Dinitranisol ϑ (1. 3. 5 [OCH_3 sur 1]). *H. Vermeulen.* Préparation, 16. Réduction, 20.

$C_7H_6O_5S$. Acide orthosulfobenzoïque. *H. J Taverne.* Préparation, 51. Nitration, 64.

Acide métasulfobenzoïque. *H. J. Taverne.* Préparation, 53. Nitration, 67.

Acide parasulfobenzoïque. *H. J. Taverne.* Préparation, 56. Nitration, 69.

$C_7H_7O_2Az$. Nitrotoluène. *J. J. Blanksma.* Réduction des trois nitrotoluènes avec formation comme produits accessoires de chlorotoluidines (bromotoluidines), 369.

$C_7H_8O_3Az_2$. Méthoxynitraniline ($OCH_3 . AzH_2 . AzO_2 = 1.2.4$). *H. Vermeulen*. Préparation, 17. Dérivé acétylé, 18.

Méthoxynitraniline ($OCH_3 . AzH_2 . AzO_2 = 1.2.5$). *H. Vermeulen*. Préparation, 18. Dérivé acétylé, 19.

Méthoxynitraniline ($OCH_3 . AzH_2 . AzO_2 = 1.3.5$). *H. Vermeulen*. Préparation, 20. Dérivé acétylé, 21.

7. IV.

$C_7H_5O_5FlS$. Acide p. fluoro. o. sulfo. benzoïque. *A. F. Holleman*. Préparation de l'imide (fluorosaccharine), 332.

$C_7H_5O_7AzS$. Acide 2. sulfo. 5. nitrobenzoïque. *H. J. Taverne*. Préparation, 64.

Acide 3. sulfo. 2. nitrobenzoïque. *H. J. Taverne*. Préparation, 67.

Acide 4. sulfo. 3. nitrobenzoïque. *H. J. Taverne*. Préparation, 69.

$C_7H_7O_3FlS$. Acide p. fluorotoluène. o. sulfonique. *A. F. Holleman*. Préparation du chlorure 332, de l'amide 332.

Groupe C_8.

8. II.

$C_8H_7Br_3$. 3. 4. 6. Tribromo-orthoxylène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 354 et 355.

3. 4. 5. Tribromo-orthoxylène. *F M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 354.

2. 4. 6. Tribromo-métaxylène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 355.

4. 5. 6. Tribromo-métaxylène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 358 et 359.

2. 4. 5. Tribromo-métaxylène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 361.

Tribromo-paraxylène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 362.

$C_8H_8Br_2$. 2. 5. Dibromo-métaxylène *J. J Blanksma*. Préparation, 171.

4. 5. Dibromo-métaxylène. *J. J Blanksma*. Préparation, 173. Nitration, 174.

$C_8H_8Br_2$. 4. 6. Dibromo-métaxylène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 359.

4. 5. Dibromo-métaxylène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 360.

8. III.

$C_8H_5O_2Fl_3$. Acide m. trifluortoluique ($Fl_3C.C_6H_4.COOH$). *Fréd. Swarts*. Chaleurs de combustion et de formation, 423.

$C_8H_7O_6Az_3$. 4. 5. 6. Trinitro-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 167, 177, 180. Action de la méthylamine, 170. Action de l'ammoniaque, 175.

2. 5. 6. Trinitro-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 167. Action de la méthylamine, 172. Action de l'ammoniaque, 176.

2. 4. 6. Trinitrométaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 178.

$C_8H_8O_4Az_2$. 4. 5. Dinitro-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 180.

$C_8H_8AzBr_3$. 2. 4. 6. Tribromo. 5. amido. 1. 3. diméthylbenzène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 355.

4. 5. 6. Tribromo. 2. amino. 1. 3. diméthylbenzène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 358.

$C_8H_9O_2Az$. Nitro-métaxylène symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, 167. Nitration, 167, 180.

Acide benzylaminoformique. *R. A. Weerman* et *W. J. A. Jongkees*. Préparation des éthers éthylique et méthylique, 243.

$C_8H_9O_4Az$. Diméthoxynitrobenzène ($OCH_3.OCH_3.AzO_2$ = 1. 3. 4). *H. Vermeulen*. Préparation, 22.

Diméthoxynitrobenzène ($OCH_3.OCH_3.AzO_2$ = 1. 2. 3). *H. Vermeulen*. Préparation, 22 et 23.

Diméthoxynitrobenzène ($OCH_3.OCH_3.AzO_2$ = 1. 2. 4.). *H. Vermeulen* Préparation, 25.

Diméthoxynitrobenzène ($OCH_3.OCH_3.AzO_2$ = 1. 3. 2). *H. Vermeulen*. Préparation, 25.

$C_8H_9O_4Az$. Diméthoxynitrobenzène ($OCH_3 . OCH_3 . AzO_2$= 1. 3. 5). *H. Vermeulen*. Préparation, 26.

Diméthoxynitrobenzène ($OCH_3 . OCH_3 . AzO_2$= 1. 4. 2). *H. Vermeulen*. Préparation, 27.

$C_8H_9O_4Az_3$. 4. 6. Dinitro-métaxylidine symétrique *J. J. Blanksma*. Préparation, 175.

2. 6. Dinitro-métaxylidine symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, 176.

5. 6. Dinitro. 4. amido-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 181.

$C_8H_9AzBr_2$. 4. 6. Dibromo. 3. amido. 1. 2. diméthylbenzène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 353.

3. 5. Dibromo. 4. amido. 1. 2. diméthylbenzène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 353.

3. 6. Dibromo 4. amido. 1. 2. diméthylbenzène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 354.

2. 6. Dibromo. 4. amino. 1. 3. diméthylbenzène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 361.

5. 6. Dibromo. 4. amino. 1. 3. diméthylbenzène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 361.

4. 5. Dibromo. 2. amino. 1. 3. diméthylbenzène. *F. M. Jaeger* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 361.

8. IV.

$C_8H_6O_4Az_2Br_2$. 2. 5. Dibromo. 4. 6. dinitro-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 171.

4. 5. Dibromo. 2. 6. dinitro-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 174.

$C_8H_6O_6Az_3Cl$. 4. Chloro. 2. 5. 6. trinitro-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 179.

$C_8H_6O_6Az_3Br$. 4. Bromo. 2. 5. 6. trinitro-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 173.

$C_8H_6O_6Az_3Br$. 5. Bromo. 2. 4. 6. trinitro. m. xylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 373.

$C_8H_8O_2AzCl$. 4. Chloro. 5. nitro-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 179.

$C_8H_8O_2AzBr$. 4. Bromo. 5. nitro-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 173. Nitration. 173.

$C_8H_8O_2AzI$. 4. Iodo. 5. nitro-métaxylène. *J. J. Blanksma* Préparation, 178.

4. Iodo. 6. nitro-métaxylène. *J. J. Blanksma* Préparation, 178.

$C_8H_8O_4Az_3Cl$. 4. Chloro. 2. 6. dinitro-métaxylidine symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, 179.

$C_8H_8O_4Az_3Br$. 2. Bromo. 4. 6. dinitro-métaxylidine symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, 175.

4. Bromo. 2. 6. dinitro-métaxylidine symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, 176.

Groupe C_9.

9. II.

$C_9H_{10}O_2$. Acide hydrocinnamique. *R. A. Weerman* et *W. J. A. Jongkees*. Préparation de l'amide, 241. Action sur l'amide de l'hypochlorite de sodium 241, du brome et du méthylate de sodium 242, du brome et de l'éthylate de sodium 243.

9. III.

$C_9H_9O_8Az_5$. Isopropyl. 2. 4 6. trinitrophénylnitramine. *A. Mulder*. Préparation, 115.

2. 4. 6. Trinitro. 5. méthylnitramido-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 170 et 172.

$C_9H_{10}O_6Az_4$. Isopropyl. 2. 4. 6. trinitraniline. *A. Mulder*. Préparation, 116.

$C_9H_{11}O_2Az$. Acide β. phénylethylaminoformique. *R. A. Weerman* et *W. J. A. Jongkees*. Préparation de l'éther méthylique 242, de l'éther éthylique 243.

$C_9H_{11}O_4Az_3$. Isopropyl. 2. 4. dinitraniline. *A. Mulder*. Préparation, 115.

$C_9H_{11}O_4Az_3$. Méthyléthyl. 2. 4. dinitraniline. *A. Mulder*. Oxydation, 118.
4. 6. Dinitro. 5. méthylamino-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 170.
2. 6. Dinitro. 5. méthylamino-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 172.

9. IV.

$C_9H_9O_6Az_4Cl$. 5. Chloro. 2. 6. dinitro. 4. méthylnitramido-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 179.
$C_9H_9O_6Az_4Br$. 2. Bromo. 4. 6. dinitro. 5. méthylnitramido-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 170, 172.
4. Bromo. 2. 6. dinitro. 5. méthylnitramido-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 172, 173 et 174
$C_9H_{10}O_4Az_3Cl$. 5. Chloro. 2. 6. dinitro. 4. méthylamino-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 179.
$C_9H_{10}O_4Az_3Br$. 2. Bromo. 4. 6. dinitro. 5. méthylamino-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 170, 172.
4. Bromo. 2. 6. dinitro. 5. méthylamino-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 172, 173 et 174.

Groupe C_{10}.

10. III.

$C_{10}H_9O_3Az$. Acide fumarphénylamique. *W. A. van Dorp* et *G. C. A. van Dorp*. Préparation, 98.
$C_{10}H_{11}O_5Az_3$. 5. 6. Dinitro. 4. acétamido-métaxylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 180.
$C_{10}H_{13}O_4Az_3$. Méthyl. n. propyl. 2. 4. dinitraniline. *A. Mulder*. Préparation, 109. Oxydation, 118.

Groupe C_{11}.

11. II.

$C_{11}H_{12}Az_2$. Tétrahydroquinoléino-acétonitrile. *R. A. Weerman*. Préparation, 266.

11. III.

$C_{11}H_{11}O_3Az$. Acide fumarbenzylamique. *W. A. van Dorp* et *G. C. A. van Dorp*. Préparation, 99.

$C_{11}H_{14}OAz_2$. Tétrahydroquinoléino-acétamide. *R. A. Weerman*. Préparation, 267.

$C_{11}H_{14}O_6Az_4$. Ethylisopropyl. 2. 4. 6. trinitraniline. *A. Mulder*. Préparation, 114.

$C_{11}H_{15}O_4Az_3$. Ethyl. n. propyl. 2. 4. dinitraniline. *A. Mulder*. Préparation, 109. Oxydation, 118.

Groupe C_{13}.

13. II.

$C_{13}H_8Cl_4$. 4.4'. Dichlorodiphényl-dichlorométhane. *P. J. Montagne*. Préparation, 389.

$C_{13}H_9Cl_3$. 4.4'. Dichlorodiphénylchlorométhane. *P. J. Montagne*. Préparation, 400. Transformation en tétrachlorotétraphénylléthane, 401.

$C_{13}H_{10}Cl_2$, 4.4'. Dichlorodiphénylméthane. *P. J. Montagne*. Préparation, 390 et 412.

$C_{13}H_{11}Cl$. Diphénylchlorométhane. *P. J. Montagne*. Préparation, 403. Transformation en s. tétraphényléthane, 407.

$C_{13}H_{11}Br$. Diphénylbromométhane. *P. J. Montagne*. Préparation, 405.

$C_{13}H_{12}O$. Benzhydrol. *P. J. Montagne*. Préparation, 402.

$C_{13}H_{12}O_7$. Acide monobenzal-citrique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 164.

13. III.

$C_{13}H_7O_{12}Az_7$. Méthylhexanitrodiphénylamine. *A. Mulder*. Préparation, 121.

$C_{13}H_8OCl_2$. 4.4'. Dichlorobenzophénone. *P. J. Montagne*. Préparation, 384.

2.4'. Dichlorobenzophénone. *P. J. Montagne*. Préparation, 385.

$C_{13}H_{11}O_4Az_3$. Benzyl. 2. 4. dinitraniline. *A. Mulder*. Préparation, 111.

Groupe C_{14}.

14. II.

$C_{14}H_{18}O_6$. Monobenzal. α. méthylglucoside. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 157.

Monobenzal. β. méthylglucoside. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 157.

Monobenzal. α. méthylmannoside. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 158.

Monobenzal. α. méthylgalactoside. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 158.

$C_{14}H_{18}O_7$. o. Oxybenzal. α. méthylglucoside. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 160.

14. III.

$C_{14}H_9O_{12}Az_7$. Ethylhexanitrodiphénylamine. *A. Mulder*. Préparation, 122.

$C_{14}H_{13}O_4Az_3$. Méthylbenzyl. 2. 4. dinitraniline. *A. Mulder*. Préparation, 109. Oxydation, 119.

Ethylphényl. 2. 4. dinitraniline. *A. Mulder*. Préparation, 111.

Groupe C_{15}.

15. I.

$C_{15}H_{24}$. Gonystylène. *P. A. A. F. Eyken*. Préparation, 46.

15. II.

$C_{15}H_{20}O_6$. Monotoluyl. α. méthylglucoside. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 159.

Monotoluyl-méthylmannoside. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 159.

Monotoluyl. α. méthylgalactoside. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 159.

$C_{15}H_{26}O$. Guajol. *P. A. A. F. Eyken* Préparation, 40.

Gonystylol. *P. A. A. F. Eyken*. Préparation, 44.

15. III.

$C_{15}H_{11}O_{12}Az_7$. Propylhexanitrodiphénylamine. *A. Mulder*. Préparation, 123.

$C_{15}H_{15}O_4Az_3$. Ethylbenzyl. 2. 4. dinitraniline. *A. Mulder*. Préparation, 110. Oxydation, 119.

n. Propylphényl. 2. 4. dinitraniline. *A. Mulder*. Préparation, 112.

Groupe C_{16}.

16. III.

$C_{16}H_{13}O_{12}Az_7$. Hexanitro-dixylylamine symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, 374.

$C_{16}H_{16}O_6Az_4$. 3. 5. 3'. 5'. Tétraméthyl. 2. 4. 6. trinitrodiphénylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 374.

Groupe C_{17}.

17. III.

$C_{17}H_{20}OAz_2$. β. Diphényldiéthylurée symétrique. *R. A. Weerman* et *W. J. A. Jongkees*. Préparation, 241.

$C_{17}H_{21}O_4Az$. Cocaïne. *A. W. K. de Jong*. Action du brome; formation de $C_{17}H_{21}O_4Az$. HBr . Br_2, 7.

Groupe C_{18}.

18. II.

$C_{18}H_{14}O_6$. Acide dibenzal. d. tartrique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 162.

Acide dibenzal. l. tartrique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 163.

Acide dibenzal-tartrique racémique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 163.

Groupe C_{19}.

19. II.

$C_{19}H_{18}O_5$. Dibenzalarabinose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 153.

$C_{19}H_{18}O_5$. Dibenzalxylose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 155.

$C_{19}H_{20}O_7$. Monobenzalarbutine *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 158.

$C_{19}H_{22}Az_2$. Produit de condensation du methanal avec la tétrahydroquinoléine. (Point de fusion 120°). *R. A. Weerman*. Préparation, 262.

Ditétrahydro-quinoléinométhane $\left(CH_2 < \begin{matrix} Az \cdot C_9H_{10} \\ Az \cdot C_9H_{10} \end{matrix}\right.$. Point de fusion 61—62°$\Big)$. *R. A. Weerman*. Préparation, 262. Action de l'acide sulfurique, 263.

Di. 6. tétrahydro-quinolylméthane $\left(CH_2 < \begin{matrix} C_9H_9 \cdot AzH \\ C_9H_9 \cdot AzH \end{matrix}\right.$ Point de fusion 130°$\Big)$. *R. A. Weerman*. Préparation, 264.

19. III.

$C_{19}H_{15}O_4Az_3$. Phénylbenzyl. 2. 4. dinitraniline. *A. Mulder*. Préparation, 111.

Groupe C_{20}.

20. II.

$C_{20}H_{18}O_6$. Acide di-p. toluyl. d. tartrique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 163.

$C_{20}H_{20}O_6$. Dibenzalrhamnose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 155.

$C_{20}H_{22}O_7$. Monobenzalsalicine. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma* Préparation, 158.

20. III.

$C_{20}H_{17}O_4Az_3$. Dibenzyl. 2. 4. dinitraniline. *A. Mulder*. Préparation, 111. Oxydation, 120.

Groupe C_{21}.

21. II.

$C_{21}H_{22}O_5$. Ditoluylarabinose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 159.

$C_{21}H_{22}O_5$. Ditoluylxylose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 159.

$C_{21}H_{22}O_6$. Dibenzal.α.méthylmannoside. *W Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation, 158.

Groupe C_{26}.

26. I.

$C_{26}H_{22}$. s. Tétraphényléthane. *P. J. Montagne*. Préparation, 407. Nitration, 408.

26. II.

$C_{26}H_{26}Az_4$. Tétraminotétraphényléthane. *P. J. Montagne*. Préparation, 409.

$C_{26}H_{18}Cl_4$. s-4.4'.4".4'''. Tétrachlorotétraphényléthane. *P. J. Montagne*. Préparation, 398 et 401.

26. III.

$C_{26}H_{16}OCl_4$. α-4.4'.4".4'''. Tétrachlorobenzopinacoline. *P. J. Montagne*. Préparation, 412 Oxydation, 413. Transformation dans la modification β, 413.

β-4.4'.4".4'''. Tétrachlorobenzopinacoline. *P. J. Montagne*. Réduction, 394. Transformation de la modification α dans la modification β, 413.

$C_{26}H_{18}O_2Cl_4$. 4.4'.4".4'''. Tétrachlorobenzopinacone. *P. J. Montagne*. Préparation, 392.

Groupe C_{27}.

27. II.

$C_{27}H_{46}O$. Cholestérine. *F. M. Jaeger*. Phases liquides anisotropes de ses éthers-sels, 340; points de fusion des éthers-sels, 341; points de fusion de mélanges de ces éthers-sels avec ceux de la phytostérine, 347.

UNIVERSITY

ERRATA.

Page **219**, figure 2, en dessous de la ligne des abscisses, il faut lire: —10 et —15 au lieu de: 10 et 15.

Page **223**, ligne 11 en descendant, il faut lire: 3°.675 au lieu de: 3°.673.

Page **390**, ligne 3 en remontant, il faut lire: Le 4.4'. dichlorodiphénylméthane au lieu de: La 4.4'. dichlorobenzophénone.

156414

RETURN TO → **CHEMISTRY LIBRARY**
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted]		
4	5	6

2-HR USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

U. BERKELEY LIBRARIES
C036881525

GDI
R35
v. 74-
Chem. 1

133

BERKELEY
LIBRARY
UNIVERSITY OF
CALIFORNIA